



**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID**

**INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL: MECÁNICA**

**PROYECTO FIN DE CARRERA**

**ESTUDIO DEL PROCESADO DE UN  
POLÍMERO TERMOPLÁSTICO BASADO  
EN ALMIDÓN DE PATATA AMIGABLE  
CON EL MEDIO AMBIENTE**

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E  
INGENIERÍA QUÍMICA**

**DICIEMBRE 2009**

**AUTOR: JAVIER MERÉ MARCOS**

**TUTORA: DRA. ANTONIA JIMÉNEZ MORALES**

**DIRECTOR: DR. JOSE MANUEL CONTRERAS ANDÚJAR**

Empecé a compilar una lista de gente a la que dar las gracias pero se hizo demasiado larga –ya sabéis quiénes sois-. Eterna gratitud a todos los que han apoyado lo que hago.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>Resumen.....</b>	<b>9</b>
<b>Objetivos.....</b>	<b>10</b>
<b>1. Introducción y antecedentes</b>	
<b>1.1 Introducción y antecedentes.....</b>	<b>12</b>
1.1.1 Evolución de los plásticos .....	12
1.1.2 Propiedades de los plásticos .....	13
1.1.3 Clasificación general de los plásticos.....	13
1.1.4 Clasificación de los termoplásticos .....	14
1.1.5 Ciclo de vida del plástico.....	16
1.1.6 Motivación del proyecto .....	17
<b>1.2 Propiedades del almidón.....</b>	<b>19</b>
1.2.1 Estructura del almidón .....	19
1.2.2 Limitaciones del almidón .....	21
1.2.3 Modificaciones del almidón .....	22
1.2.3.1 Modificación química del almidón .....	22
1.2.3.2 Modificación física del almidón.....	23
1.2.3.3 Modificación por combinación física-química del almidón....	25
1.2.4 Proceso de extrusión industrial .....	25
1.2.5 Parámetros de procesado .....	27
<b>1.3 Termoplásticos biodegradables .....</b>	<b>27</b>
1.3.1 Gestión de residuos .....	28
1.3.2 Reciclado de los plásticos .....	29
1.3.2.1 Reciclado primario .....	29
1.3.2.2 Reciclado secundario.....	30
1.3.2.3 Reciclado terciario.....	30
1.3.2.4 Reciclado cuaternario .....	30

1.3.3 Termoplásticos biodegradables en la actualidad .....	31
1.3.4 Mecanismos de degradación .....	32
1.3.4.1 Biodegradabilidad .....	32
1.3.4.2 Compostabilidad .....	33
1.3.4.3 Hidro-biodegradabilidad y foto-biodegradabilidad.....	33
1.3.4.4 Erodabilidad .....	33
1.3.5 Normas sobre degradación .....	33
1.3.6 Polímeros biodegradables .....	34
1.3.7 Estado actual y futuro de los almidones termoplásticos.....	34
1.3.7.1 Productos y aplicaciones de los mismos en la actualidad ...	35
1.3.7.2 Evolución de una bolsa biodegradable .....	36

## 2. Materiales y métodos

<b>2.1 Materiales.....</b>	<b>38</b>
2.1.1 Almidón de patata .....	38
2.1.2 Sustancias plastificantes.....	38
2.1.2.1 Agua destilada .....	39
2.1.2.2 Glicerol o glicerina.....	40
2.1.2.3 Sorbitol .....	40
2.1.2.4 Urea .....	41
2.1.2.5 Polietilenglicol (PEG) .....	42
2.1.2.6 Polivinilo de alcohol (PVA) .....	42
2.1.2.7 Plastificantes utilizados en otras investigaciones.....	43
2.1.3 Lubricantes.....	44
2.1.3.1 Ácido esteárico.....	44
2.1.3.2 Aceite de cacahuete.....	44
<b>2.2 Método experimental .....</b>	<b>45</b>
2.2.1 Diagrama de flujo del método experimental.....	45
2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	47
2.2.3 Etapa de mezcla .....	48

2.2.3.1 Equipo empleado para la etapa de mezclado .....	49
2.2.3.2 Desarrollo del proceso de mezclado .....	51
2.2.4 Determinación de la calidad del TPS .....	53
2.2.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	57
2.2.6 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	58
2.2.7 Moldeo por inyección de las piezas .....	58
2.2.7.1 Equipo empleado para el proceso de inyección.....	59
2.2.7.2 Desarrollo del proceso de inyección .....	60

### **3. Resultados**

<b>3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....</b>	<b>63</b>
--	-----------

<b>3.2 Mezclas TPS.....</b>	<b>64</b>
-----------------------------	-----------

3.2.1 Mezcla TPS1 .....	64
3.2.2 Mezcla TPS2.....	65
3.2.3 Mezcla TPS3.....	66
3.2.4 Mezcla TPS4.....	67
3.2.5 Mezcla TPS5.....	68
3.2.6 Mezcla TPS6.....	69
3.2.7 Mezcla TPS7.....	70
3.2.8 Mezcla TPS8.....	71
3.2.9 Mezcla TPS9.....	72
3.2.10 Mezcla TPS10.....	73
3.2.11 Mezcla TPS11.....	74
3.2.12 Mezcla TPS12.....	75
3.2.13 Mezcla TPS 13.....	76
3.2.14 Mezcla TPS 14.....	77
3.2.15 Mezcla TPS 15.....	78
3.2.16 Mezcla TPS 16.....	79
3.2.17 Mezcla TPS 17.....	80
3.2.18 Mezcla TPS 18.....	81
3.2.19 Mezcla TPS 19.....	82

3.2.20 Mezcla TPS 20.....	83
3.2.21 Mezcla TPS 21.....	84
3.2.22 Mezcla TPS 22.....	85
3.2.23 Mezcla TPS 23.....	86
3.2.24 Mezcla TPS 24.....	87
3.2.25 Mezcla TPS 25.....	88
3.2.26 Mezcla TPS 26.....	89
3.2.27 Mezcla TPS 27.....	90
3.2.28 Mezcla TPS 28.....	91
3.2.29 Mezcla TPS 29.....	92
3.2.30 Mezcla TPS 30.....	93
3.2.31 Mezcla TPS 31.....	94
3.2.32 Mezcla TPS 32.....	95
3.2.33 Mezcla TPS 33.....	96
3.2.34 Mezcla TPS 34.....	97
3.2.35 Mezcla TPS 35.....	98
3.2.36 Mezcla TPS 36.....	99
<b>3.3 Determinación de la calidad de las muestras TPS.....</b>	<b>100</b>
<b>3.4 Estudio térmico de los materiales procesados.....</b>	<b>101</b>
<b>3.5 Moldeo por Inyección .....</b>	<b>101</b>
<b>4. Discusión de resultados</b>	
<b>4.1 Examen visual de las muestras TPS .....</b>	<b>103</b>
4.1.1 Características visuales y estudio preliminar de la muestra TPS35 .....	103
4.1.2 Características visuales y estudio preliminar de las muestras TPS2 y TPS4.....	104
<b>4.2 Determinación de la calidad de las muestras TPS.....</b>	<b>106</b>
4.2.1 Primer grupo: Muestras TPS2, TPS4, TPS5, TPS7, TPS10 y TPS21 .....	107

4.2.2 Segundo grupo: Muestras TPS25, TPS35 y TPS36 .....	109
<b>4.3 Dependencia de los índices WAI y WSI con la composición y los parámetros de procesado .....</b>	<b>110</b>
4.3.1 Influencia de la temperatura sobre los índices WAI y WSI.....	110
4.3.1.1 Muestras con agua y glicerol como plastificantes .....	110
4.3.1.2 Muestras fabricadas añadiendo otros plastificantes.....	117
4.3.2 Influencia de la energía de cizallamiento sobre los índices WAI y WSI .....	124
4.3.3 Influencia del contenido de agua sobre los índices WAI y WSI ....	126
4.3.4 Influencia del contenido de glicerol sobre los índices WAI y WSI .....	129
4.3.5 Influencia del contenido de urea sobre los índices WAI y WSI .....	133
4.3.6 Influencia de la adición de PVA sobre los índices WAI y WSI .....	136
4.3.7 Influencia de la adición de PEG sobre los índices WAI y WSI .....	137
4.3.8 Influencia de la adición de sorbita sobre los índices WAI y WSI .....	138
4.3.9 Influencia de la adición de ácido esteárico y aceite de cacahuete sobre los índices WAI y WSI.....	139
<b>4.4 Estudio de la evolución del par de torsión durante la etapa de mezcla.....</b>	<b>143</b>
4.4.1. Influencia de la temperatura.....	145
4.4.2. Influencia de los plastificantes.....	146
4.4.2.1 Influencia de la glicerina.....	146
4.4.2.2 Influencia del resto de plastificantes .....	147
4.4.3 Influencia de los lubricantes.....	151
<b>4.5 Estudio mediante análisis térmico (DSC y TGA) de las muestras fabricadas .....</b>	<b>152</b>
4.5.1 Estudio por calorimetría diferencial de barrido.....	153
4.5.2 Estudio por termogravimetría .....	156

<b>5. Conclusiones.....</b>	<b>160</b>
<b>6. Líneas futuras de investigación.....</b>	<b>163</b>
<b>Apéndices .....</b>	<b>164</b>
<b>A) Valores del índice de absorción WAI.....</b>	<b>164</b>
<b>B) Valores del índice de solubilidad WSI.....</b>	<b>167</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>171</b>



## Resumen

En este Proyecto Fin de Carrera se ha estudiado la síntesis de un polímero termoplástico biodegradable basado en almidón de patata y diversos plastificantes que se conoce comúnmente con el nombre de TPS.

El proceso desarrollado para su elaboración se divide en varias etapas: selección de los diferentes plastificantes a utilizar, diseño de la proporción en peso de los diferentes constituyentes y la elección de las condiciones de procesado.

La caracterización de los termoplásticos fabricados a partir de almidón de patata se ha basado en los índices de absorción de agua (WAI) y de solubilidad en agua (WSI) calculados a partir del Método Anderson. Estos índices miden el grado de gelatinización del almidón y el grado de degradación del termoplástico que se ha fabricado, respectivamente. A su vez, se ha establecido una relación de estos parámetros con la calidad del material sintetizado para establecer cuáles presentan mejores características en base a ambos índices.

Por último, se ha llevado a cabo la caracterización térmica de los materiales a través de la realización de análisis termogravimétricos (TGA) y análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

A partir de los resultados obtenidos se ha podido comprobar que es posible llevar a cabo la caracterización de los materiales TPS mediante la comparación de sus índices de absorción de agua (WAI) y de solubilidad en agua (WSI), calculados a partir del Método Anderson.

# Objetivos

## Objetivo principal

El objetivo global que se persigue con el desarrollo de este proyecto es establecer una metodología experimental que permita fabricar un polímero termoplástico biodegradable basado en almidón (TPS). Para elaborar el citado polímero biodegradable se va a utilizar como materia prima el almidón de patata y distintos constituyentes de origen natural que actúan como plastificantes.

## Objetivos parciales

Aunque el objetivo principal del proyecto se puede definir de forma clara y concisa, se ha aprovechado este trabajo de investigación para estudiar y obtener información acerca de diferentes aspectos relacionados con el procesado y las propiedades de los materiales fabricados. De este modo, para conseguir alcanzar el objetivo principal ha sido imprescindible definir un cierto número de objetivos parciales los cuales se describen a continuación.

- Fabricación de mezclas de almidón con distintas sustancias plastificantes para determinar cuales presentan mejores características.
- Determinar qué condiciones de procesado (composición, temperatura, par de torsión (torque) y tiempo de mezcla) permiten optimizar la producción de los materiales.
- Determinar la influencia de las distintas variables y de los distintos tipos de plastificantes en las propiedades finales de los TPS elaborados.
- Caracterizar los distintos tipos de polímeros termoplásticos que se fabriquen y evaluar su calidad a través de métodos experimentales.
- Moldeo por inyección del polímero termoplástico que presente mejores características de procesabilidad así como unas propiedades finales más convenientes.

# Capítulo 1

# Introducción y antecedentes

## Capítulo 1. Introducción y antecedentes

### 1.1 Introducción y antecedentes

En los últimos años, la investigación sobre polímeros biodegradables de origen natural ha sido un campo muy activo debido a los problemas derivados del elevado impacto que los plásticos procedentes del petróleo presentan sobre el medio ambiente. Como resultado de estas investigaciones han surgido multitud de variantes y alternativas naturales que pueden constituir una vía factible para reemplazar a los plásticos de uso habitual. Un ejemplo, es el almidón termoplástico (TPS) que es uno de los biopolímeros naturales más baratos y abundantes debido a su fácil obtención a partir de diversas fuentes vegetales. De este modo, su uso puede desempeñar un papel decisivo en la sustitución de los plásticos sintéticos permitiendo al mismo tiempo disminuir el problema de la acumulación de desechos plásticos y reducir la dependencia sobre el petróleo. Sin embargo, sus propiedades aún no son comparables a las de los polímeros derivados del petróleo, siendo necesario continuar con su desarrollo.

#### 1.1.1 Evolución de los plásticos.

Aunque desde tiempos remotos el hombre ha utilizado para su beneficio las propiedades de los polímeros de origen natural (caucho, lino, cáñamo, algodón, lana, seda), no fue hasta principios del siglo XX cuando se produjeron los primeros polímeros semisintéticos obtenidos por modificación química de celulosa (viscosa, acetato de celulosa, nitrato de celulosa). Posteriormente el desarrollo de los plásticos sintéticos tuvo su máximo impulso e implantación desde el comienzo de la II Guerra Mundial (1939-1945), con el descubrimiento del nylon, un material totalmente sintético. A partir de este acontecimiento mundial su uso experimentó una enorme expansión a lo largo del globo.

En la Figura 1.1 se puede obtener información del incremento espectacular del consumo de plástico mundial en los últimos 20 años<sup>1</sup>. Se puede observar un aumento constante provocado por países en desarrollo que empiezan a ser nuevos demandantes de este material, sumándose a la demanda ya existente.

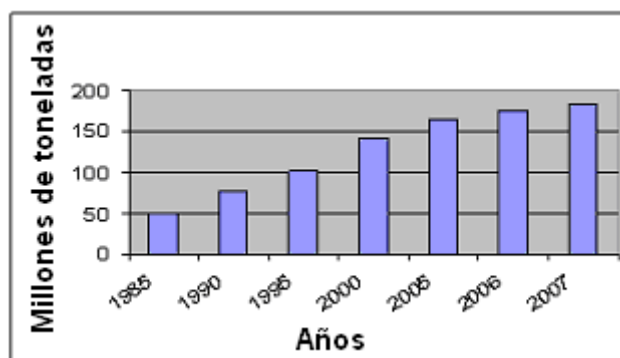


Figura 1.1. Consumo mundial de plástico.

### 1.1.2 Propiedades de los plásticos.

El uso tan extendido de los plásticos se debe a sus ventajas frente a otros materiales, como su elevada resistencia a las agresiones del medio, su peso más liviano en comparación con otros materiales utilizados para los mismos fines y su precio más económico debido a su alta producción a escala mundial.

Una de sus desventajas es su durabilidad en el medio ambiente comparado con su uso efímero durante su vida útil, lo cual constituye un claro inconveniente si su uso es inadecuado; como consecuencia se provoca una elevada generación y acumulación de residuos poliméricos, dañando ecosistemas naturales de manera irreversible.

Los polímeros en general se originan a través del entrecruzamiento o encadenamiento de cadenas muy largas llamadas macromoléculas. Éstas a su vez están constituidas por moléculas de menor tamaño denominadas monómeros, que representan las unidades básicas que se unen entre sí por enlaces covalentes<sup>2</sup>.

### 1.1.3 Clasificación general de los plásticos.

Una clasificación general de los distintos tipos de plásticos es la siguiente<sup>3</sup>:

- Los termoestables tienen una estructura entrecruzada que los hace duros y rígidos. Son resistentes a temperaturas más elevadas que los de tipo termoplástico. Aun así, si se someten a temperaturas demasiado altas se descomponen y se vuelven quebradizos. Su estructura densamente reticulada les impide ser solubles.

- Los elastómeros se caracterizan por recuperar su forma original una vez ha cesado la fuerza a la que han sido sometidos. No pueden fundirse una vez fabricados y son también insolubles.
- Los termoplásticos presentan una estructura lineal, se pueden fundir y solidificar aplicando calor de manera reversible y retienen su forma al enfriarse. Son solubles. Representan la mayor parte de los plásticos de uso común.

### 1.1.4 Clasificación de los termoplásticos.

Los polímeros termoplásticos se pueden clasificar en siete tipos diferentes, dependiendo del material utilizado para su fabricación industrial<sup>4</sup>, la clasificación está realizada en base a las resinas por las que están constituidos y es indispensable su conocimiento para poder entender su reciclaje (explicado en un capítulo posterior de este proyecto).

- Tereftalato de polietileno (PET): se encuentra en los embalajes, las bolsas, los juguetes, los frascos e incluso en los chalecos antibalas. En la actualidad aparecen cada vez más en nuevos campos de aplicación y se desarrollan botellas con este material de alta calidad y peso reducido. También se caracterizan por propiedades mecánicas como su alta resistencia y tenacidad. De acuerdo a su orientación estructural microscópica presenta propiedades de transparencia y resistencia química.
- Polietileno de alta densidad (PEAD): Es un material traslúcido, con un punto de fusión promedio de 110°C. Tiene una conductividad térmica baja. Sus principales aplicaciones aparecen dentro del sector de fabricación de envases y embalajes (bolsas, botellas, películas, sacos, tapas para botellas) y como aislante (baja y alta tensión).
- Polietileno de baja densidad (PEBD): Presenta una buena resistencia a la tracción, al rasgado y a la perforación o punción, buena resistencia al impacto a temperaturas muy bajas (hasta -95°C) y en películas posee excelente elongación. Sus principales aplicaciones son la fabricación de películas de embalaje, bolsas grandes para uso pesado y acolchado agrícola.
- Polipropileno (PP): Presentan menor densidad y gran resistencia pudiéndose encontrar en los parachoques de los automóviles, botellas, depósitos de combustible y en algunas fibras sintéticas.

- Poliestireno (PS): Es el más económico de todos los polímeros termoplásticos, pero no resiste altas temperaturas. Se usa en la fabricación de televisores, impresoras, máquinas de afeitar, indumentaria deportiva, salvavidas y cascos de ciclismo. Su facilidad para el moldeo y su abundante variedad de propiedades le permite desempeñar gran cantidad de aplicaciones diferentes.
- Policloruro de vinilo (PVC): destaca por su buena resistencia eléctrica y al fuego; se utiliza para ventanas, tuberías, cables, juguetes, calzado, pavimento y recubrimientos. Por sí solo es el más inestable de los termoplásticos, pero con aditivos es el más versátil y puede ser sometido a diferentes procesos para su transformación, lo que le ha hecho ocupar, por su consumo, el segundo lugar mundial detrás del polietileno.
- Otros: Debido a la gran variedad de termoplásticos, solo se han citado con anterioridad los más importantes, pero se crea este grupo para englobar al resto de plásticos menos comunes pertenecientes a esta familia de materiales. En este grupo se encuentran materiales como el teflón que es capaz de soportar elevadas temperaturas sin deformarse y es antiadherente. Se utiliza para revestimientos de aviones y cohetes, revestimiento de cables, mangueras y pinturas. El nylon también pertenece a este grupo, tiene buena resistencia química a los aceites, grasas o disolventes, pero se ablanda a temperaturas no muy altas. Se usa mucho en la ingeniería mecánica para engranajes o rodamientos y también en el embalaje de alimentos y medicamentos, en prendas de vestir, cerdas para cepillos de dientes, paracaídas, cuerdas de guitarra, cremalleras y tornillos.

El reciclaje de los plásticos convencionales es una forma de reducir el problema de acumulación de residuos, pero muchos embalajes plásticos no pueden reciclarse fácilmente por estar contaminados con alimentos y tintas, así que se hace necesaria una limpieza previa, lo cual resulta costoso.

Para reciclar los plásticos, primero se tienen que clasificar de acuerdo con el grupo al que pertenecen como se ha explicado con anterioridad. Es decir, en las siete clases distintas: PET, PEAD, PVC, PEBD, PP, PS, y la séptima categoría denominada “otros”.

La separación es debida a que, en muchos casos los constituyentes de las distintas categorías de plástico son termodinámicamente incompatibles unas con otras. A eso hay que sumarle el trabajo de separar las tapas, que generalmente

no están hechas del mismo material. Este no es el único inconveniente; en el proceso de reciclaje, el plástico pierde algunas de sus propiedades originales, por lo que hay que agregarle una serie de aditivos para que las recuperen.

La separación, el lavado y el posterior tratamiento encarecen el proceso y cuando se llega al producto final se vuelve inaccesible para el consumo humano debido a su elevado precio. Es necesario abaratar este proceso para que el reciclaje de estos materiales sea más eficiente desde el punto de vista económico.

### **1.1.5 Ciclo de vida del plástico.**

Debido a todo lo descrito anteriormente se están realizando grandes esfuerzos para desarrollar polímeros biodegradables con el fin de ofrecer otras alternativas a los polímeros convencionales.

Los polímeros sintéticos presentan problemas en todo su ciclo de vida. No solo a la hora de su eliminación como plásticos post-consumo como se muestra en la Figura 1.2. Se puede observar el impacto ambiental que generan si son inorgánicos.

Si se consiguiese que los residuos fruto de la utilización del plástico fueran totalmente orgánicos por parte de los consumidores, se conseguiría reducir el ciclo de vida de éstos. Una degradación de manera natural evitaría su reciclado. De esta manera se pondría fin a la acumulación de residuos plásticos. El largo tiempo necesario para que se produzca su degradación por el medio ambiente constituye uno de los mayores inconvenientes de los plásticos. De este modo, se evitarían procesos contaminantes como, por ejemplo, los procesos de reciclado químico, de combustión o su disposición en vertederos. La alternativa viable como se citó anteriormente, es el reciclaje, pero en la actualidad resulta muy costoso.



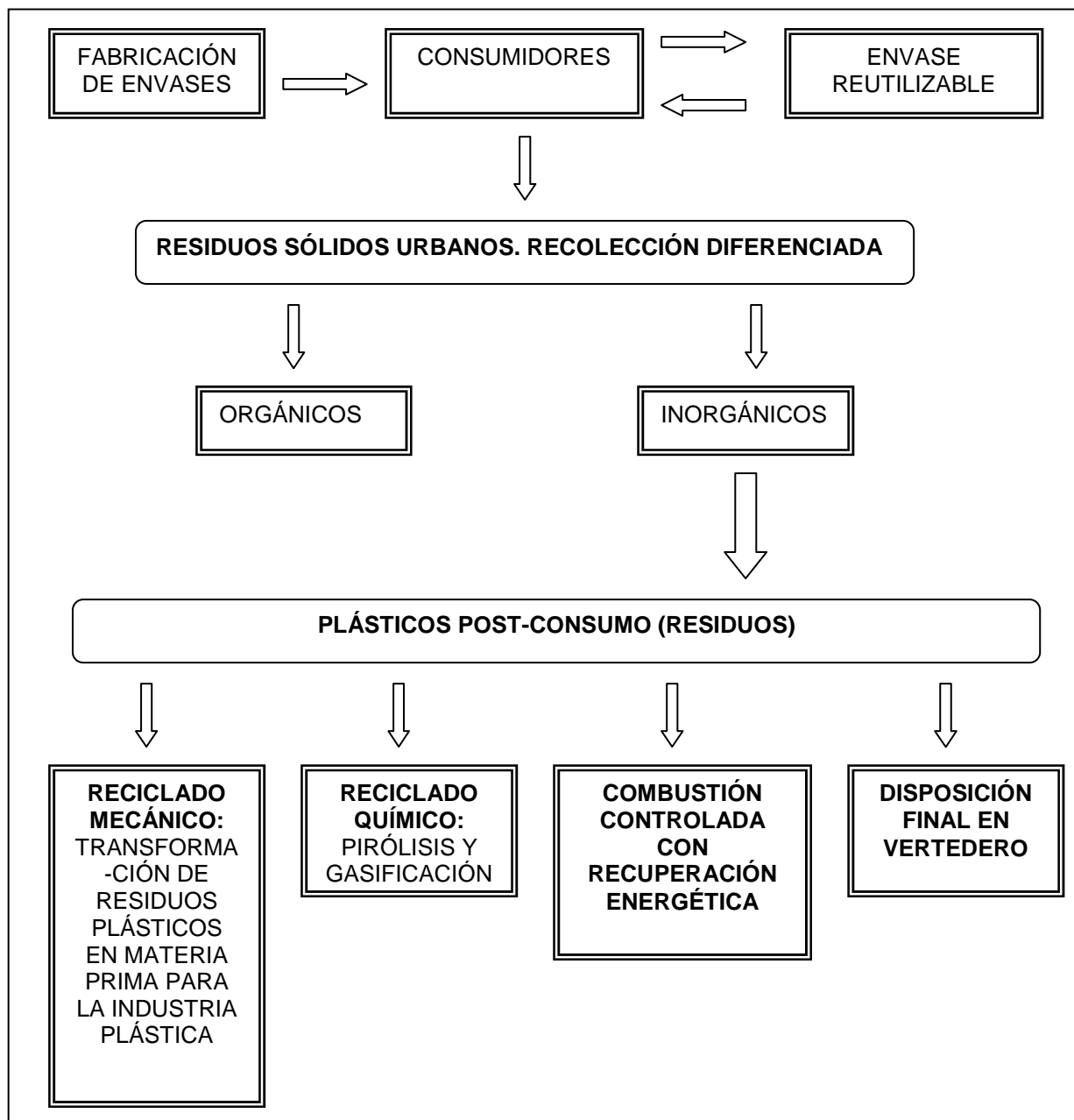


Figura 1.2. Ciclo de vida del plástico.

### 1.1.6 Motivación del proyecto.

Como consecuencia evidente de ser derivados del petróleo, para fabricar estos plásticos sintéticos se genera una dependencia inevitable de los países exportadores de crudo. Como se puede apreciar en la Figura 1.3, el precio del barril de crudo ha fluctuado de manera considerable en los últimos años<sup>5</sup> con una marcada tendencia al alza desde el inicio del siglo XXI.

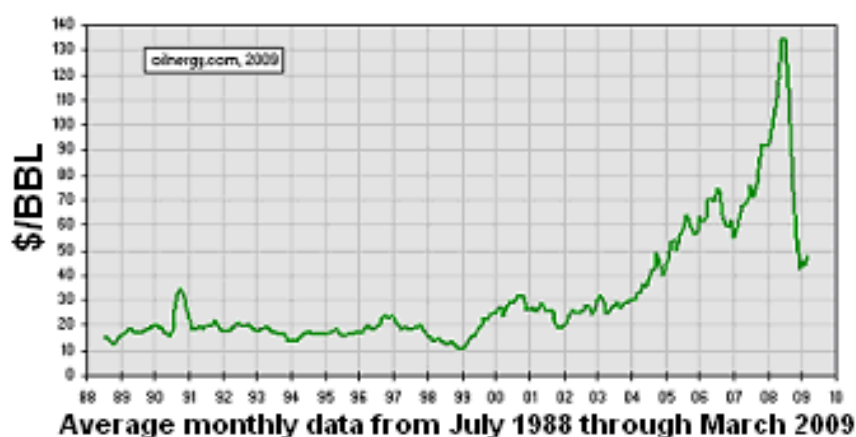


Figura 1.3. Variación del precio del barril de petróleo.

En el presente trabajo se intenta desarrollar un polímero termoplástico biodegradable a partir del almidón de patata, que represente una alternativa para sustituir a los plásticos de origen sintético. El uso del almidón termoplástico podría reducir la dependencia que existe en la actualidad con el petróleo y ayudar a disminuir la contaminación ambiental. En los últimos años se ha observado una intensa actividad investigadora encaminada a desarrollar polímeros a partir de sustancias de origen natural como, por ejemplo, el almidón.

Las aplicaciones de los productos manufacturados fabricados a partir del almidón están limitadas por sus pobres propiedades mecánicas y su baja estabilidad frente a condiciones ambientales en las que la humedad es elevada. La naturaleza frágil de estos materiales es consecuencia de su baja temperatura de transición vítrea, constituyendo un problema de estabilidad estructural que se incrementa con el paso del tiempo debido a la disminución del volumen libre y a la retrogradación del almidón. Desafortunadamente, investigaciones recientes han demostrado una clara tendencia a reducir las propiedades mecánicas del termoplástico como consecuencia de un incremento del contenido de almidón. Esta reducción significativa en las propiedades mecánicas, provoca que este tipo de materiales sea inaceptable para su aplicación en algunos ámbitos del mercado<sup>6</sup>.

Con el objetivo de contrarrestar las limitaciones que presentan los polímeros obtenidos a partir del almidón en cuanto a propiedades mecánicas y químicas, y a su alta degradación, se pueden realizar modificaciones de su estructura molecular mediante métodos químicos y microbianos<sup>7</sup>.

En la actualidad estos plásticos biodegradables podrían tener usos en aplicaciones ya existentes como la fabricación de bolsas de plástico y cubiertos desechables, o en nuevas aplicaciones en sectores diferentes de la industria.

Como ejemplo cabe destacar al grupo Sphere, se trata del grupo industrial líder en el sector de fabricación de bolsas de basura y de embalajes alimentarios. Su política de innovación, ejercida desde hace más de treinta años le ha permitido crecer y desarrollarse sobre los mercados y ser, el mayor fabricante europeo de bolsas de basura y el cuarto mundial. En 2006 lanzó la primera gama de bolsas de basura biodegradables. Su principal ambición puede resumirse en “preparar su herramienta industrial para un futuro sin petróleo”.

La gran utilidad de los productos derivados del petróleo y su uso masivo ha generado gran cantidad de residuos no biodegradables que tardan en eliminarse de nuestro planeta largos periodos de tiempo. La única solución para la eliminación de los residuos de estos productos es el reciclaje o la transformación en energía eléctrica a través de su combustión lo que traslada la contaminación a la atmósfera.

Uno de los objetivos de este proyecto es ayudar a respetar el medio ambiente creando plásticos biodegradables que no repercutan sobre nuestro planeta siendo conscientes de que el futuro pasa por la utilización de materiales plásticos constituidos por biomasa renovable.

### **1.2 Propiedades del almidón.**

En este apartado se describen diferentes aspectos sobre las propiedades del almidón de patata debido a su importancia dentro de este proyecto.

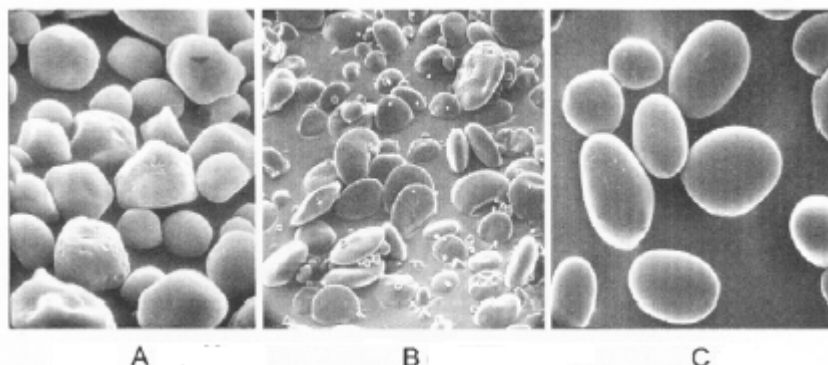
#### **1.2.1 Estructura del almidón.**

El almidón es un polisacárido de reserva energética de origen botánico, se puede encontrar en los frutos, semillas, hojas y tubérculos. Su función consiste en ser la reserva de carbohidratos de los vegetales. Es insoluble en agua fría y se presenta en la naturaleza en forma de gránulos<sup>8</sup>.

La procedencia de la fuente vegetal de la cual se obtiene el almidón, dota a éste de diferentes características no solo en el ámbito morfológico y del tamaño de grano, sino también en aspectos de calidad y de su composición.

El almidón natural se presenta en forma granular como se describió anteriormente. En la Figura 1.4 se aprecian tres almidones que provienen de diferentes fuentes y su correspondiente morfología granular. Los gránulos del almidón de maíz son principalmente esféricos, el almidón procedente del trigo tiene una forma esférica pero más ovalada, el almidón de patata y más importante

para este proyecto posee una forma ovalada y menos rugosa que los dos anteriores.



**Figura 1.4. Morfología granular: (A) Almidón de maíz, (B) Almidón de trigo y (C) Almidón de patata.**

El grano del almidón de trigo tiene de diámetro medio 25  $\mu\text{m}$ . A diferencia del trigo, el maíz posee un tamaño de grano de menos de 10  $\mu\text{m}$  y el almidón de patata destaca por tener el tamaño más grande, con un diámetro aproximado de 40  $\mu\text{m}$ <sup>9</sup>.

Los gránulos de almidón están compuestos esencialmente por una mezcla de polisacáridos. Las capas externas están formadas por amilopectina y las capas internas por amilosa. En general la estructura del almidón está formada por una proporción del 20% de amilosa y 80% de amilopectina<sup>10</sup>, aunque esta relación depende de la especie vegetal a la que pertenezca.

Tanto la amilosa como la amilopectina son macromoléculas formadas a su vez por gran cantidad de moléculas de glucosa que se repiten. Estas macromoléculas son polisacáridos formados únicamente por unidades glucosídicas.

La amilosa posee una estructura lineal con un leve grado de ramificaciones o entrecruzamientos en forma de hélice. Se compone de moléculas de glucosa unidas por enlaces glucosídicos  $\alpha$ -1,4 como se observa en la Figura 1.5. La molécula de la amilosa tiene un peso medio molecular de  $10^5$  a  $10^6$  g/mol.

También se caracteriza por sus propiedades hidrofílicas que le confieren una buena afinidad con el agua. Esta propiedad se debe a la presencia de grupos hidroxilos en las moléculas de glucosa que pueden establecer enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua.

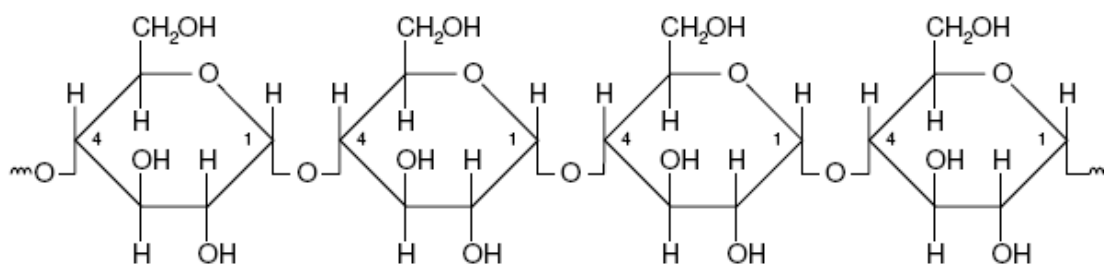


Figura 1.5. Estructura de la amilosa.

El tamaño de la molécula de la amilopectina es mayor que la de la amilosa. La amilopectina se compone por enlaces glucosídicos  $\alpha$ -1,6 y  $\alpha$ -1,4. Estos enlaces glucosídicos  $\alpha$ -1,6 se producen con otras moléculas de glucosa, lo cual provoca que tenga una estructura más ramificada que la amilosa, como se muestra en la Figura 1.6. La molécula tiene un peso medio molecular promedio de  $10^7$  a  $10^8$  g/mol.

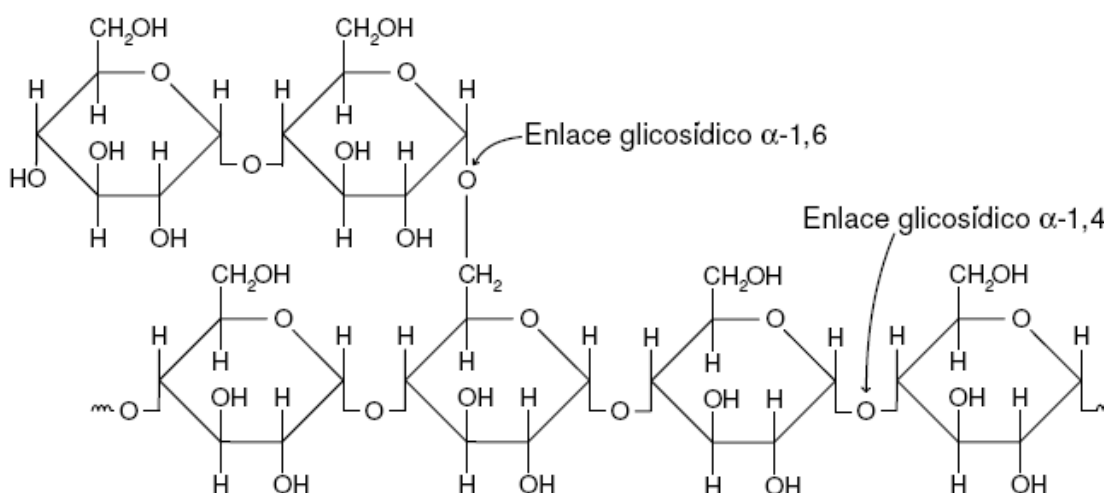


Figura 1.6. Estructura de la amilopectina.

Estos enlaces glucosídicos  $\alpha$ -1,6 provocan entrecruzamientos moleculares en forma de hélice.

### 1.2.2 Limitaciones del almidón.

Los almidones termoplásticos biodegradables derivados del almidón deben tener un porcentaje de amilosa superior del 70% para conseguir una fabricación óptima.

Para mejorar las escasas propiedades mecánicas del almidón es común someterlo a modificaciones tanto físicas como químicas, como se describirá más adelante<sup>11</sup>.

El almidón que contiene únicamente amilopectina, alcanza valores más bajos de torque al ser procesado mediante extrusión. Un almidón con un alto contenido en amilosa alcanza valores mayores de par de torsión, debido a que la viscosidad de la mezcla es mayor por el alto contenido de amilosa del almidón<sup>12</sup>.

Un alto contenido en amilosa provoca mayor fuerza de atracción entre los granos de almidón, esto impide la penetración de agua dentro de los gránulos, retrasando lógicamente el proceso de gelatinización durante el proceso de extrusión<sup>13</sup>.

Como ya se ha citado anteriormente, los productos fabricados únicamente por almidón tienen diferentes limitaciones. Para combatirlas se hace necesaria añadir diferentes plastificantes que mejoran su flexibilidad y procesabilidad.

Los plastificantes añadidos en la fabricación del almidón termoplástico no deben ser incompatibles con el proceso de biodegradación como es lógico.

### **1.2.3 Modificaciones del almidón.**

El uso del almidón sin modificar está muy limitado debido a sus pobres propiedades, como son: el deterioro de las propiedades mecánicas por la exposición a la humedad, la reducida procesabilidad debido a su alta viscosidad y la fragilidad de las piezas fabricadas.

Por estas limitaciones citadas, se realizan modificaciones por tres métodos:

#### **1.2.3.1 Modificación química del almidón.**

Este proceso de modificación química del almidón consiste en reemplazar el grupo hidroxilo de las moléculas del almidón, por algún grupo éster o éter. Se presentan tres grupos hidroxilos disponibles por cada molécula de glucosa que forman la amilopectina y la amilosa.

La introducción de este nuevo grupo consigue mejorar las limitaciones hidrofílicas del almidón, esta modificación mejora la condición hidrofóbica, consiguiendo una mejor exposición al agua de los productos derivados del almidón de patata.

Se deben destacar los estudios realizados en este campo por J. Kapusniak<sup>14</sup> en donde explica el procedimiento de esterificación a partir de reacciones de almidón con acilos clorados y en presencia de solventes orgánicos. Otro trabajo que

merece especial atención en este campo es el de Santayanon<sup>15</sup> donde emplea el anhídrido propiónico como agente de esterificación.

También existe otra variedad de modificación química realizada por Thomas y Atwell<sup>16</sup> que consiste en entrecruzar las cadenas de almidón. Para llevar a cabo este proceso de reticulación del almidón se utiliza oxiclóruo de fósforo o el trimefosfato de sodio.

### **1.2.3.2 Modificación física del almidón.**

La semicristalinidad es una de las propiedades que presentan los distintos tipos de almidón. Para lograr fabricar un almidón que presente carácter termoplástico es necesario que durante el procesado los gránulos de almidón pierdan dicha semicristalinidad. La amilopectina es el componente dominante en la cristalización de la mayoría de los almidones. Esta porción cristalina está compuesta por estructuras de doble hélice formadas por puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo en las cadenas lineales de la molécula de amilopectina y por cadenas externas de amilopectina unidas con porciones de amilosa. Para que se pueda fabricar el polímero es necesario que se formen cadenas lineales a partir de las cadenas helicoidales de la amilosa y amilopectina. Los plastificantes tienen como función evitar el entrecruzamiento de las cadenas creando enlaces entre las mismas que las fijan en su posición y evitan que vuelvan a su estructura original en forma de gránulos.

La modificación física del almidón consta de tres procesos<sup>17</sup> que se describen a continuación en los próximos puntos.

#### **A) Proceso de gelatinización.**

La gelatinización o pérdida de la semicristalinidad de los gránulos de almidón, se produce por presencia de agua una vez que se alcanza una cierta temperatura que denominamos crítica y que es característica de cada variedad de almidón. A su vez, una temperatura demasiado elevada puede producir la degradación del almidón.

Como la gelatinización se produce en un rango de temperaturas característico de cada variedad de almidón, se requiere una experimentación previa para su conocimiento. En este proceso la viscosidad de la mezcla depende de la concentración y de la absorción de agua por parte del almidón.

Este proceso consiste en un hinchamiento de las moléculas de almidón debido a la penetración del agua en su estructura molecular. La estructura granular característica del almidón se fragmenta casi por completo como consecuencia del desenrollado de las dobles hélices de la amilosa y la amilopectina. De esta manera se produce una disminución de la cristalinidad por la movilidad térmica de las moléculas y el hinchamiento provocado por el agua.

La viscosidad de la mezcla aumenta con la temperatura hasta que se inicia la fragmentación de los gránulos, lo cual provoca su desintegración y disolución provocando una reducción de la viscosidad.

Dentro de la mezcladora o extrusora se genera una alta viscosidad por los choques entre los gránulos hinchados, producidos por la resistencia de éstos a moverse. El calor suministrado a la mezcla y el agua retenida provoca la desintegración de la estructura desordenada de los gránulos, y la amilosa comienza a difundir formando un gel que finalmente soporta a los gránulos compuestos ante todo por amilopectina.

Para la obtención de almidón termoplástico, el almidón se funde con la ayuda de proporciones en peso relativamente bajas de agua, por debajo del 20%. Parte del agua se reemplaza generalmente por pequeñas cantidades de glicerina u otros plastificantes. Estos cambios junto con modificaciones en las condiciones de procesado producen diferencias en la morfología del material producido.

### **B) Proceso de retrodegradación.**

Esta etapa comienza a continuación de la gelatinización. Cuando se deja de proporcionar calor a la mezcla se produce su enfriamiento y la viscosidad aumenta de nuevo generándose el fenómeno denominado retrodegradación.<sup>18</sup>

El aumento de la viscosidad se propicia por la regeneración de los puentes de hidrógeno y la reorientación de las cadenas moleculares.

### **C) Proceso de desestructuración.**

La desestructuración del almidón es la transformación de los granos de almidón semicristalino en una matriz homogénea de polímero amorfo acompañado de la ruptura de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de almidón. Y la despolimerización (rotura de las cadenas de polímeros) parcial de las moléculas de almidón.



Este proceso de desestructuración se incrementa con un aumento en la aportación de energía, que puede provenir de un aumento en el par de torsión o de la temperatura. Estas causas citadas permiten una mayor ruptura de los enlaces de amilosa y amilopectina permitiendo de esta manera una mayor fusión con el plastificante agregado. Como se hizo referencia con anterioridad, los plastificantes tienen como función evitar el entrecruzamiento de las cadenas del almidón.

### **1.2.3.3 Modificación por combinación física-química del almidón.**

Esta modificación se realiza por combinación de las dos anteriores. En ocasiones primero se manipula químicamente el almidón y posteriormente se procede a aplicar la modificación física.

### **1.2.4 Proceso de extrusión industrial.**

En la fabricación industrial de piezas de plástico, según sean las características de los materiales, la geometría y las propiedades buscadas, existen diferentes métodos de conformación. La extrusión es una técnica utilizada para obtener piezas largas con sección transversal uniforme, tales como hilos, varillas o tubos<sup>19</sup>.

El proceso de extrusión es el moldeo por inyección de un polímero termoplástico viscoso mediante una matriz abierta. En este proceso el polímero es forzado a pasar continuamente, en estado fluido, a través de un husillo o dos, dependiendo si se trata de una extrusora monohusillo o de doble husillo.

El husillo desempeña multitud de funciones, pero principalmente se encarga de transportar, fundir y homogeneizar el plástico. Estas tareas se logran mediante la aplicación de presión y calor<sup>20</sup>.

Para obtener un termoplástico con buenas propiedades a partir del almidón de patata es recomendable hacer uso de una extrusora en el proceso de fabricación. Con el uso de esta máquina se satisfacen las siguientes condiciones:

- Permitir un transporte constante, sin grandes pulsaciones en el caudal de material fabricado.
- Producir una masa fundida térmica y mecánicamente homogénea.
- Permitir la transformación del material por debajo de su límite de degradación térmica, química o mecánica.

El proceso de extrusión que se expone a continuación, ha sido obtenido de un estudio holandés de la Universidad de Groningen, sobre la influencia de los plastificantes en un termoplástico fabricado a partir del almidón<sup>21</sup>. En este estudio los únicos plastificantes añadidos fueron agua y glicerol.

La extrusora usada en este estudio fue una APV Baker como la que se muestra en la Figura 1.7. Esta máquina consta de rotores de doble husillo con un diámetro de 50 milímetros cada uno. La capacidad de plastificado del husillo para la APV Baker es de 70/50. El almidón se introduce en la extrusora por una tolva Hethon de alimentación, que es la encargada de proporcionar el almidón a la extrusora. Desde la tolva de alimentación hasta el extremo donde se recoge el producto final, el polímero termoplástico es forzado a pasar en estado fluido por una hilera de 70 cm de longitud. El agua y el glicerol son añadidos por una bomba Santorac 50 y MLP respectivamente, se añaden a escasos 7 cm de donde se encuentra la tolva de la alimentación del almidón.

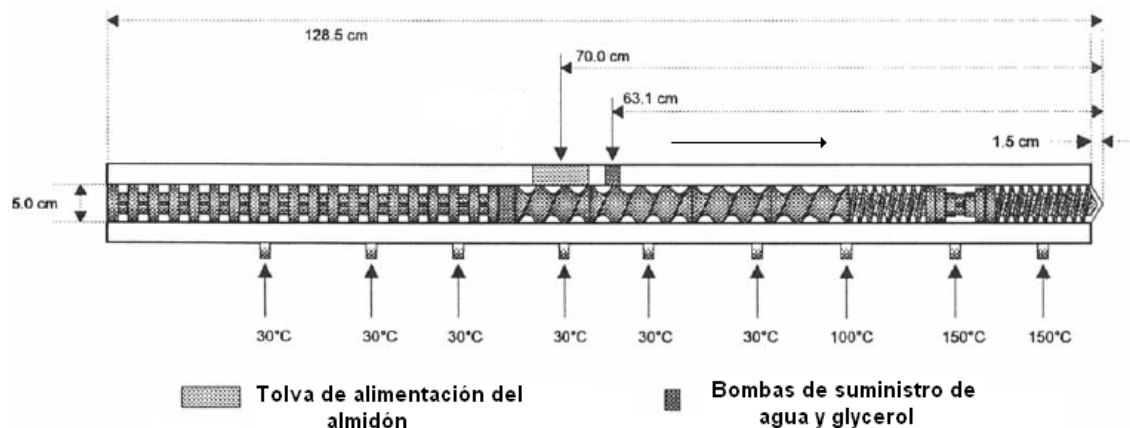


Figura 1.7. Extrusora APV Baker.

Sólo se suministró calor a tres zonas del final del recorrido de la extrusora. Las zonas restantes se mantuvieron a 30°C para asegurar un transporte estable de los constituyentes y un eficaz premezclado. Las paredes de la última parte del recorrido se sometieron a una temperatura de 150°C, previo paso de un tramo a 100°C. Gran parte del agua añadida se evaporó al pasar por el último tramo de elevada temperatura.

La velocidad de los husillos se mantuvo constante a 110 rpm. La cantidad total a la que se alimentó la extrusora de glicerol y almidón fue de 13,75 kg/h durante todos los experimentos. La cantidad de agua añadida estuvo siempre entre 0 y 6,4 kg/h. Esta variación se debe a los diferentes porcentajes de almidón y glicerina que se utilizaban en la búsqueda del termoplástico deseado.

Las muestras de cada experimento fueron recogidas una vez la extrusora había alcanzado el estado de equilibrio. Las medidas de presión y torque fueron registradas para su posterior estudio.

### 1.2.5 Parámetros de procesado.

Para lograr un óptimo almidón termoplástico es necesario conocer como influyen los parámetros de procesado durante el mezclado. Los factores que participan en el proceso son: temperatura, torque, tiempo de mezclado y proporción de los plastificantes añadidos. La manipulación de estas variables durante la fabricación repercute en las propiedades del almidón termoplástico fabricado.

Algunos ejemplos de cómo influyen estos factores de procesado han sido extraídos de diferentes investigaciones realizadas anteriormente en este campo como se muestra a continuación.

- Un aumento en la velocidad de rotación del husillo implica un producto final más flexible. La desestructuración producida es mayor cuando se aumenta la energía termomecánica, produciendo así un mayor número de rupturas de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de almidón y su despolimerización parcial, los productos obtenidos son más traslúcidos.
- Cuando se aumenta el contenido de almidón y se disminuye el contenido de los plastificantes, la mezcla se hace más viscosa, debido a que la distancia entre las cadenas moleculares es menor y el material opone resistencia a fluir, produciéndose un incremento en el torque de carga. Este aumento sugiere un mayor consumo de energía durante el proceso. Esto provoca unas mezclas más difíciles de procesar y menos flexibles<sup>22</sup>.

### 1.3 Termoplásticos biodegradables.

En los últimos años, la preocupación entorno a los residuos plásticos sintéticos ha ido en aumento. Esta problemática se centra en los siguientes puntos:

- Son difícilmente comprimibles, ocupan gran cantidad de volumen, en los vertederos y es necesario mucho espacio en comparación con su peso.
- Estos residuos no se degradan con el paso del tiempo, por lo que no pueden incorporarse a los ciclos biológicos.

- Durante su combustión en plantas incineradoras de residuos, se liberan a la atmósfera gases tóxicos nocivos para el medio ambiente y aumentan el calentamiento global.
- Su reciclado en ocasiones no es posible porque los plásticos vienen contaminados o mezclados con otras sustancias y se hace excesivamente caro este proceso. Estos residuos se ven obligados a quemarse o a ser depositados en vertederos.

Por los motivos citados anteriormente; para reducir los residuos es indispensable romper con la idea generalizada de pensar que los productos plásticos son de “usar y tirar”, es necesaria una reutilización por parte del consumidor y conseguir alargar su vida útil. Los productos que son empleados una y otra vez a lo largo de su vida representan una menor carga de residuos. Se debe evitar la producción en masa y su uso masificado.

No es solamente el consumidor el causante de la no reutilización de los productos plásticos, también se hace necesaria una logística industrial que se preocupe de diseñar artículos con la posibilidad de una nueva utilización y un fácil reciclado.

Lamentablemente las propiedades que hacen que este producto sea el más adecuado para envases por su resistencia y durabilidad, provoca problemas medio ambientales ya que tardan mucho tiempo en degradarse.

A favor en la búsqueda de alternativas, se debe recordar las limitadas reservas de petróleo en nuestro planeta y el alto precio del mismo. Son factores que deben estimular a buscar nuevas materias primas que sustituyan a las reservas fósiles.

### **1.3.1 Gestión de residuos.**

Mientras se investigan estas alternativas futuras, en la actualidad se intenta desarrollar una gestión de los residuos plásticos más eficaz. Esta gestión de residuos es el conjunto de acciones dirigidas a dar a los mismos el destino más adecuado de acuerdo con sus características, de forma que no se ponga en riesgo la salud humana.

La gestión de los residuos en la actualidad tiene como objetivos fundamentales los siguientes aspectos:

- Control del incremento en la producción de los residuos
- Desviación de los residuos destinados al vertido

- Concentración y separación de las sustancias peligrosas

Cuando la gestión de residuos es sostenible, tienen que interactuar a la perfección los siguientes tres elementos para que se produzca un balance favorable: eficacia ambiental, viabilidad económica y aceptación social.

### **1.3.2 Reciclado de los plásticos.**

En la actualidad el reciclaje de los plásticos se realiza siguiendo uno de los cuatro diferentes procesos<sup>23</sup>: primario, secundario, terciario o cuaternario que se muestran a continuación.

El conocer cual de estos tipos se debe usar depende de factores tales como la limpieza y homogeneidad del material, el valor del material de desecho y de la aplicación final, además de la resina por la que están fabricados.

#### **1.3.2.1 Reciclado primario.**

Consiste en la conversión del desecho plástico en artículos con propiedades físicas y químicas idénticas a las del material original. El reciclaje primario se hace con termoplásticos como PET (Polietileno Tereftalato), PEAD (Polietileno de Alta Densidad), PEBD (Polietileno de Baja Densidad), PP (Polipropileno), PS (Poliestireno), y PVC (Cloruro de Polivinilo). Los procesos que se siguen para el reciclaje primario son:

- Separación: los métodos de separación pueden ser clasificados en separación macromolecular o micromolecular. La “macro separación” se hace sobre el producto completo usando el reconocimiento óptico del color o la forma. La “micro separación” puede hacerse por una propiedad física específica: tamaño, peso o densidad.
- Granulado: por medio de un proceso industrial, el plástico se muele y convierte en gránulos parecidos a los copos de cereal.
- Limpieza: los plásticos granulados están generalmente contaminados con comida, papel, piedras, polvo, pegamento, de ahí que deben limpiarse primero.
- Pelletizado: para esto, el plástico granulado debe fundirse y pasarse a través de un tubo delgado para tomar la forma cilíndrica al enfriarse en un baño de agua. Una vez frío es cortado en pedacitos llamados pellets.

### **1.3.2.2 Reciclado secundario.**

En este tipo de reciclaje se devalúan las propiedades del plástico reciclado comparado con las del polímero original. Ejemplos de estos plásticos recuperados mediante esta vía son los termoestables o plásticos contaminados. Este proceso elimina la necesidad de separar y limpiar los plásticos, en vez de esto, se mezclan incluyendo tapas de aluminio, papel o polvo, se muelen y funden juntas dentro de un extrusor. Los plásticos pasan por un tubo con una gran abertura hacia un baño de agua y luego son cortados a varias longitudes dependiendo de las especificaciones del cliente.

### **1.3.2.3 Reciclado terciario.**

Este tipo de reciclaje degrada el polímero a compuestos químicos básicos y combustibles. Es diferente a los dos primeros porque involucra además de un cambio físico un cambio químico. Hoy en día el reciclaje terciario cuenta con dos métodos principales: pirolisis y gasificación. En el primero se recuperan las materias primas de los plásticos, de manera que se puedan rehacer polímeros puros con mejores propiedades y menos contaminación. Y en el segundo, por medio del calentamiento de los plásticos se obtiene gas que puede ser usado para producir electricidad, metanol o amoníaco.

### **1.3.2.4 Reciclado cuaternario.**

Consiste en el calentamiento del plástico con el objeto de usar la energía térmica liberada de este proceso para llevar a cabo otros procesos, es decir el plástico es usado como combustible fósil para reciclar energía. Las ventajas: mucho menos espacio ocupado en los vertederos, la recuperación de metales y el manejo de diferentes cantidades de desechos. Sin embargo las desventajas son evidentes, generación de gases tóxicos muy contaminantes.

La alternativa más viable, al margen del reciclaje que es excesivamente caro en la actualidad, es enterrar los residuos en vertederos. Sin embargo este enfoque también tiene sus limitaciones debido a la resistente naturaleza de los plásticos y a su perdurabilidad en el tiempo sin degradarse biológicamente. Otro inconveniente de esta práctica, es su mayor coste creciente producido por los cada vez más estrictos requerimientos ambientales y el encarecimiento del suelo ocupado, lo que provoca una inevitable subida de precio en el proceso.

### 1.3.3 Termoplásticos biodegradables en la actualidad.

Los plásticos biodegradables son la alternativa actual más sencilla ante el inminente agotamiento del petróleo y la creciente acumulación de residuos plásticos. El gran inconveniente para producirlos a gran escala es su alto desembolso monetario para hacer frente a la inversión inicial y en ocasiones sus bajas propiedades mecánicas que les hacen limitados. El costo de producción de este plástico novedoso es de unas tres a cinco veces más caro que el plástico convencional<sup>24</sup>.

Por consiguiente, en un intento de hacer esta nueva industria más económica, las investigaciones se están centrando en el intento de mezclar almidón con polímeros sintéticos, para reducir la cantidad de estos últimos en la composición de los materiales fabricados. La biodegradación de este tipo de materiales es un tema controvertido, una vez degradado el almidón, el componente sintético permanece inalterado en el suelo. Lo que si es innegable es la reducción de residuos comparado al plástico sin mezclar.

La definición más extendida y utilizada para los plásticos biodegradables es la siguiente:

“Los plásticos biodegradables son materiales poliméricos los cuales son transformados en compuestos de bajo peso molecular donde al menos un paso en los procesos de degradación transcurre a través del metabolismo de estos materiales en la presencia de organismos presentes naturalmente”.

Las características de este nuevo mercado son favorables en comparación con el del plástico tradicional. La tasa de penetración en el mercado de plásticos biodegradables en los últimos años en el mundo está aumentando como se puede observar en la Tabla 1.1<sup>25 26</sup>:

**Tabla 1.1. Tasa de penetración en el mercado de los plásticos biodegradables.**

<b>AÑO 2002</b>	<b>AÑOS 2005-2007</b>
Polímeros biodegradables : 254.000 t	Polímeros biodegradables : 300.000 t - 500.000 t
Plásticos : 149 millones de toneladas	Plásticos : 152 millones de toneladas
Tasa de penetración : 0,17%	Tasa de penetración : 0,19 – 0,32%

Éstos plásticos biodegradables poseen una estructura y propiedades similares a los plásticos de origen sintético para usos y productos determinados. Las estructuras moleculares también están compuestas por cadenas de monómeros.

En el siguiente cuadro se compara los inconvenientes de los plásticos convencionales frente a las numerosas ventajas de los plásticos biodegradables de forma claramente resumida en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.2. Inconvenientes de los plásticos convencionales frente a las ventajas de los plásticos biodegradables.**

PLÁSTICOS CONVENCIONALES	PLÁSTICOS BIODEGRADABLES
Se utiliza como materia prima recursos no renovables.	Su producción es sostenible a partir de la agroindustria.
Se acumulan en el ambiente.	Se degradan fácilmente por la acción de microorganismos.
Su reciclado puede generar sustancias tóxicas.	Su biodegradación produce CO <sub>2</sub> y H <sub>2</sub> O.

### 1.3.4 Mecanismos de degradación.

La biodegradabilidad de un material no depende solo de la materia prima con la que está fabricada, depende de la estructura química de ese material y de su constitución final. Los plásticos biodegradables pueden ser fabricados a partir de materiales naturales o resinas sintéticas. Algunos plásticos que son degradables por métodos naturales fueron mezclados en su fabricación con plásticos sintéticos para mejorar sus propiedades.

Aunque este proyecto se ha focalizado en los plásticos biodegradables, es recomendable hacer una revisión de los diferentes métodos de degradación que existen<sup>27</sup>. Los diferentes mecanismos de degradación son:

#### 1.3.4.1 Biodegradabilidad.

Es la degradación causada por actividad biológica, especialmente por la acción de enzimas que provocan cambios importantes en la estructura química del material. Los microorganismos que producen dichas enzimas pueden ser bacterias, hongos, levaduras y algas. Los plásticos biodegradables deben descomponerse en simples moléculas de agua y dióxido de carbono en un periodo de tiempo definido. La geometría del producto fabricado influye de manera notable en el grado de biodegradación. Películas finas de material destinadas para embalajes son propensas a descomponerse fácilmente.



### 1.3.4.2 Compostabilidad.

Son un subconjunto de los biodegradables, son los plásticos que se pueden desintegrar durante el proceso de compostaje. Este proceso consiste en almacenar en contenedores metálicos los plásticos biodegradables un tiempo aproximado de 12 semanas a una temperatura superior de 50°C. Pasado este tiempo no se deben distinguir los residuos existentes. El compostaje es un proceso de oxidación biológica.

### 1.3.4.3 Hidro-biodegradabilidad y foto-biodegradabilidad.

Estos polímeros tienen en común su descomposición en dos fases, una hidrólisis inicial en el caso de los hidro-biodegradables y una fotodegradación inicial en el caso de los foto-biodegradables. A esta primera fase le sigue un proceso posterior de biodegradación.

### 1.3.4.4 Erodabilidad.

Algunos plásticos no son degradados por acción biológica, o al menos inicialmente. La desintegración en este caso se puede producir en el medio ambiente por disolución en agua, también llamada descomposición oxidativa o por descomposición fotolítica por los rayos UVA provocados por la radiación solar. Éstos son procesos abióticos, producidos al margen de los seres vivos.

### 1.3.5 Normas sobre degradación.

Existen una serie de normas internacionales y métodos de ensayo, que se han desarrollado específicamente para conocer el grado de biodegradabilidad y la seguridad de los productos fabricados.

Las principales organizaciones internacionales que han establecido estos métodos de ensayo y las regulan son<sup>28</sup>:

- American Society for Testing and Materials (ASTM)
- European Standardisation Committee (CEN)
- Internacional Standards Organisation (ISO)
- Institute for Standards Research

Siendo la organización americana la más usada comúnmente. Se pueden destacar las normas ASTM D5338-93 que tiene su homóloga en el sistema

internacional como ISO CD 14855. Esta norma se utiliza para medir la capacidad con la que un material se transforma en CO<sub>2</sub> con el paso del tiempo. Otro ensayo denominado ASTM D5209-91 consiste en medir la biodegradabilidad de los compuestos sumergidos en agua para conocer su solubilidad. Por último se debe destacar el ensayo ASTM D5210-92 que se realiza sin presencia de oxígeno para conocer la degradación del polímero a través de los microorganismos.

### 1.3.6 Polímeros biodegradables.

Aunque este proyecto se ha centrado exclusivamente en el almidón de patata, existen diversas fuentes de materias primas abundantes en nuestro planeta con las que se pueden fabricar polímeros biodegradables.

Se pueden clasificar a partir de su proceso de fabricación de la siguiente manera:

- Polímeros extraídos o removidos directamente de la biomasa: polisacáridos como almidón y celulosa. Proteínas como caseína, queratina y colágeno.
- Polímeros producidos por síntesis química clásica utilizando monómeros biológicos de fuentes renovables. Algunos ejemplos de este grupo son: ácido poliláctico(PLA), poli-ácidos glicoles(PGA) y policaprolactonas(PCL).
- Polímeros producidos por microorganismos, bacterias productoras nativas o modificados genéticamente. Este grupo engloba a: Polihidroxicanoatos (PHA), poli-3-hidroxibutarato (PHB).
- Polímeros producidos por mezcla de polímeros biodegradables. Como son: Polivinilalcohol (PVOH) y policaprolactonas (PCL).

### 1.3.7 Estado actual y futuro de los almidones termoplásticos.

En la actualidad existen diversas empresas privadas que están intentando penetrar en el mercado de plásticos exclusivamente con polímeros biodegradables. Su abanico de productos evoluciona rápidamente, gracias a un gran desarrollo en la investigación se están mejorando propiedades de los diferentes productos fabricados y reduciendo costes en la producción. Estos dos factores son esenciales para el devenir de esta industria en crecimiento.

El grupo Sphere con una planta de producción de bolsas de plástico y envoltorios alimenticios en la localidad zaragozana de Utebo, es pionero en el desarrollo de

los bioplásticos, es líder europeo y 4º mundial en esta industria. Su desarrollo nace frente a la preocupación por el agotamiento de los recursos fósiles y la protección del medio ambiente como centro del desarrollo industrial del siglo XXI.

Esta empresa lleva realizando investigaciones en la calidad de sus productos desde el principio de los años 90, para poder ofrecer hoy en día propiedades comparables a los plásticos derivados del petróleo. Su gama de productos de plásticos biodegradables se denominan “Bioplast” y están fabricados a partir del almidón de patata.

Según informes que se tienen acceso en su web: <http://www.sphere-spain.es/>, los Bioplast responden a la legislación europea (CEN) en las condiciones siguientes:

Sus propiedades permanecen invariables en el tiempo en temperaturas inferiores o iguales a 40°C, aguantan durante 2 horas temperaturas de 70 °C y durante 15 minutos a 100°C.

### 1.3.7.1 Productos y aplicaciones de los mismos en la actualidad.

La gama Bioplast abarca un gran número de productos con diferentes aplicaciones tanto rígidas como flexibles, algunos de sus productos son:

- **BIOPLAST GF 106/02.**

Para aplicaciones “flexibles” es decir todo tipo de bolsas, ofrece excelentes propiedades mecánicas como se observa en la Figura 1.8.



Figura 1.8. Bioplast GF 106/02.

- **BIOPLAST GS 2189.**

Para aplicaciones rígidas. Es utilizado para su aplicación en inyección en moldes o extrusión, lo que genera un gran abanico de posibilidades de diferentes envases alimenticios. Ofrece una gran calidad en resistencias mecánicas y soporta eficazmente un rango amplio de temperaturas que abarca desde -20 °C hasta los 65°C. En la Figura 1.9 se observa el molde típico de bioplast GS 2189.



Figura 1.9. Bioplast GS 2189.

- **BIOPLAST TPS.**

Es soluble e ingerible. Lo que le hace propicio para cápsulas médicas, como se muestra en la Figura 1.10. La industria farmacéutica ha adquirido ya esta resina para la fabricación de pastillas.



Figura 1.10. Bioplast TPS.

### 1.3.7.2 Evolución de una bolsa biodegradable.

Esta empresa, expone una sucesión de fotografías como la Figura 1.11, en la cual se puede comprobar la evolución temporal diaria de una bolsa “Bioplast” rellena de productos orgánicos alimenticios.



Figura 1.11. Evolución temporal de una bolsa “Bioplast”.

# Capítulo 2

# Materiales y métodos

## Capítulo 2. Materiales y métodos

### 2.1 Materiales.

En este apartado se van a presentar todos los constituyentes que se han utilizado para la fabricación de los distintos tipos de polímeros termoplásticos basados en almidón (TPS).

#### 2.1.1 Almidón de patata.

Para el desarrollo de este proyecto el almidón de patata utilizado fue suministrado por la empresa Panreac Química S.A.U.

La fórmula química del almidón suministrada por el fabricante es  $C_6H_{10}O_5$ . Es un polisacárido formado por moléculas de amilopectina y amilosa como se citó en el anterior capítulo. Se presenta en gránulos de color blanco.

#### 2.1.2 Sustancias plastificantes.

Los productos fabricados únicamente por almidón, destacan por su elevada fragilidad. Para combatir esta limitación, se hace necesaria la adición de distintos componentes denominados plastificantes con el objetivo de mejorar su flexibilidad y procesabilidad<sup>29</sup>. La incorporación de los plastificantes mejora el proceso de gelatinización, proceso indispensable para la obtención del almidón termoplástico. La fragilidad antes citada de los termoplásticos fabricados, se contrarresta disminuyendo la absorción de agua del almidón con la ayuda de diversos aditivos plastificantes en el proceso de mezclado<sup>30</sup>.

Un plastificante óptimo debe ser polar, hidrofílico y ser compatible con el almidón de patata en este caso. Otro requerimiento importante es que su punto de ebullición sea menor que la temperatura programada en la mezcladora para evitar su evaporación durante el proceso de mezclado.

Los plastificantes juegan un papel crucial en la microestructura y cristalización del almidón termoplástico elaborado observándose diferencias en su aspecto físico y sus propiedades mecánicas finales. La proporción de plastificante añadido influye por ser el causante de la desestructuración de las cadenas del almidón y repercute tanto en sus propiedades morfológicas y mecánicas, así como en sus propiedades térmicas de transición vítrea<sup>31</sup>.

Uno de los objetivos de este proyecto es determinar la influencia de los diferentes plastificantes en la fabricación de TPS y como afecta el uso de distintas

proporciones sobre las propiedades mecánicas y físicas de los termoplásticos fabricados. Las formulaciones varían entre el 50-90% en peso de almidón y entre el 10-40% en peso de aditivos plastificantes.

Para que el almidón termoplástico fabricado sea biodegradable, es necesario que los diferentes plastificantes utilizados para su elaboración también lo sean.

En la fabricación de los polímeros basados en almidón se han utilizado diversos plastificantes los cuales se presentan a continuación haciendo hincapié en el efecto que estas sustancias ejercen sobre las propiedades del producto final.

### 2.1.2.1 Agua destilada.

El agua destilada está libre de impurezas e iones. Por medio de la destilación se consigue un agua carente de cloruros, calcio, magnesio y fluoruros. Su fórmula química es  $H_2O$ .

El oxígeno es más electronegativo que el hidrógeno y atrae con más fuerza a los electrones de cada enlace covalente. El resultado de esta diferencia de electronegatividades provoca que la molécula de agua, aunque tiene una carga total neutra (igual número de protones que de electrones), presenta una distribución asimétrica de sus electrones, lo que la convierte en una molécula polar, alrededor del oxígeno se concentra una densidad de carga negativa. El ángulo entre los enlaces H-O-H es de  $104'5''$ .

Su disposición geométrica molecular queda definida en la Figura 2.1.

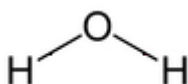


Figura 2.1. Estructura molecular del agua.

El agua es utilizada comúnmente como un plastificante para lograr la desestructuración del almidón en las mezclas utilizadas para obtener almidones termoplásticos. Se utiliza con el objetivo de lograr mejores propiedades en el producto final como se citó anteriormente.

Es el plastificante natural más económico, y por este motivo es el de más fácil acceso. Es un plastificante efectivo del almidón por su compatibilidad. La proporción de agua en peso que posee la mezcla afecta a las propiedades mecánicas del TPS y a su morfología<sup>32</sup>.

### 2.1.2.2 Glicerol o glicerina.

El glicerol es un alcohol con tres grupos hidroxilo como se puede observar en la Figura 2.2. Estos grupos hidroxilos le permiten ser soluble en agua. Tiene un aspecto de líquido incoloro y viscoso. No es tóxico, lo que le permite ser un buen lubricante para máquinas alimenticias.

En este proyecto se ha utilizado Glicerina QP suministrada por la empresa Panreac Química S.A.U. Su formula molecular es  $C_3H_8O_3$ .

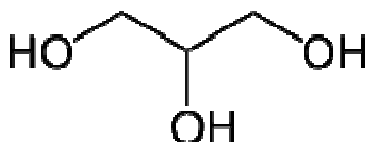


Figura 2.2. Estructura molecular del glicerol.

Junto con el agua destilada, el glicerol es el plastificante más comúnmente utilizado en los diferentes estudios que se han realizado sobre la fabricación de polímeros termoplásticos a partir del almidón.

Las mezclas que contienen glicerol tienen un aspecto morfológico suave y uniforme. En teoría deben tener un aspecto homogéneo final, esta característica es un claro indicador de que el almidón ha plastificado<sup>33</sup>. Este componente presenta una gran utilidad para retardar la retrogradación de los productos termoplastificados y su acción como lubricante facilita la movilidad de las cadenas poliméricas del almidón<sup>34</sup>.

A su vez, este plastificante reduce significativamente la resistencia a la tracción si su contenido en peso en la mezcla está por encima del 15%. Para contenidos superiores al 25% en peso de glicerol, se aprecia un cierto grado de mejora en la capacidad elástica del material.

### 2.1.2.3 Sorbitol.

El sorbitol llamado también comúnmente sorbita. Se obtiene por una reacción de reducción de la glucosa al intercambiar un grupo aldehído por un grupo hidroxilo. Este constituyente es comúnmente usado en la industria alimenticia de productos dietéticos como edulcorante. Para la realización de este trabajo se utilizó D(-) Sorbita (RFE, USP-NF, BP, Ph.Eur.) PRS-CODEX suministrada por la empresa Panreac Química S.A.U. Su formula molecular es  $C_6H_{14}O_6$  y su estructura molecular se muestra en la Figura 2.3.



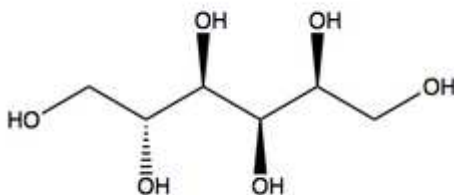


Figura 2.3. Estructura molecular del sorbitol.

Las mezclas que contienen sorbita tienen un aspecto morfológico suave y uniforme así como una apariencia homogénea. Esta característica es un claro indicador de que el almidón ha plastificado como se explicó anteriormente<sup>35</sup>.

Al añadir este plastificante en las mezclas, se logra un ligero incremento en la resistencia a la tracción de la muestra. Este incremento es mayor cuanto mayor es la proporción en peso de este plastificante. Al aumentar esta proporción decrece ligeramente las características elásticas de la mezcla. Como plastificante, el sorbitol presenta un menor efecto en la desestructuración del almidón que el glicerol por presentarse en forma sólida.

#### 2.1.2.4 Urea.

La urea se presenta como un sólido cristalino y blanco de morfología esférica o granular. Destaca por poseer un alto contenido en nitrógeno. En el ser humano, la urea se produce en el hígado y es llevada a los riñones a través de la sangre, los cuales filtran la urea de la sangre depositándola en la orina. La urea es una sustancia que no presenta peligrosidad, no es tóxica ni cancerígena y tampoco es inflamable, aunque si es levemente irritante en contacto con los ojos y piel. Es soluble en agua y en alcohol.

La urea utilizada en este proyecto fue suministrada por la empresa química Sigma-Aldrich Co. Su fórmula química es  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  y su estructura molecular se puede observar en la Figura 2.4.

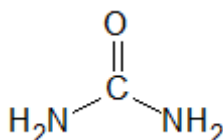


Figura 2.4. Estructura molecular de la urea.

Añadida en grandes proporciones de peso como plastificante y debido a su descomposición térmica en la mezcladora a causa de la elevada temperatura, se puede transformar en amoníaco, provocando defectos en la elaboración de los polímeros termoplásticos<sup>36</sup>.

Los compuestos nitrogenados como la urea previenen la retrogradación por más tiempo que otros plastificantes, aumentando la estabilidad del termoplástico fabricado<sup>37</sup>.

#### 2.1.2.5 Polietilenglicol (PEG).

El polietilenglicol es un polímero que se obtiene de la reacción entre el óxido de etileno y el agua. Es muy soluble en agua y prácticamente insoluble en alcohol, en éter y en aceites grasos y minerales. Este constituyente presenta un grado muy bajo de toxicidad. El polietilenglicol fue proporcionado por la empresa Sigma-Aldrich Co. Su fórmula molecular es  $C_{2n+2}H_{4n+6}O_{n+2}$  y su estructura molecular se presenta en la Figura 2.5.

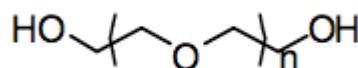


Figura 2.5. Estructura molecular del polietilenglicol.

Su bajo peso molecular le proporciona características para ser un buen plastificante mejorando la flexibilidad de los almidones termoplásticos<sup>38 39</sup>.

#### 2.1.2.6 Polivinilo de alcohol (PVA).

El polivinilo de alcohol es un polímero sintético que se obtiene del acetato de polivinilo. Los grupos acetato de este último se sustituyen por grupos OH, dando de esta forma el polivinilo de alcohol. La presencia de estos grupos OH tiene efectos muy importantes ya que permiten al PVA ser hidrófilo y soluble en agua. Esta solubilidad depende de la proporción de grupos OH presentes en la cadena y de la temperatura a la que se lleva a cabo la disolución.

El PVA es inodoro y no es tóxico. Este constituyente fue suministrado por la empresa química Fluka y su fórmula molecular es:  $(C_2H_4O)_x$ . Su estructura molecular se puede observar en la Figura 2.6.

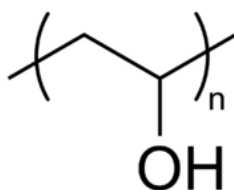


Figura 2.6. Estructura molecular del polivinilo de alcohol.

El PVA es uno de los polímeros sintéticos que son biodegradados más fácilmente por la acción del medio ambiente. Sin embargo, debido a su alta solubilidad en agua sus aplicaciones son limitadas<sup>40</sup>. Su rápida degradación, le convierte en un plastificante muy útil para utilizarlo en la fabricación de cubiertos desechables en establecimientos de comida rápida.

#### 2.1.2.7 Plastificantes utilizados en otras investigaciones.

Se debe destacar que debido al alto número de investigaciones sobre la fabricación y procesado de TPS, la diversidad de plastificantes utilizados es muy elevada. Los ejemplos más significativos se citan a continuación.

Unas sustancias que se emplean comúnmente como plastificantes son la sacarosa y la fructosa por ser edulcorantes con propiedades similares al sorbitol<sup>41</sup>. En los trabajos realizados anteriormente también se recoge la utilización de diferentes amidas<sup>42 43 44</sup> y aminoácidos<sup>45</sup> por su alto contenido en nitrógeno. Del mismo modo, se han encontrado trabajos desarrollados utilizando polioles como plastificantes ya que estas sustancias son alcoholes con varios grupos hidroxilo<sup>46</sup>.

Se debe destacar los numerosos estudios que han sido realizados utilizando plastificantes sintéticos biodegradables que fueron comercialmente desarrollados a partir de 1990 como el ácido poliláctico (PLA). El PLA se trata de un ácido carboxílico, con un grupo hidroxilo en el carbono adyacente al grupo carboxilo<sup>47</sup>. Este polímero fue exhaustivamente estudiado para poder ser utilizado en implantes médicos representando al mismo tiempo una posible aplicación como plástico desechable y biodegradable por sus las altas propiedades mecánicas que presenta cuando es combinado con el almidón de trigo<sup>48</sup>. Sin embargo, el ácido poliláctico tiene como gran inconveniente en la actualidad su excesivo precio en el mercado comparado con los plásticos convencionales y su lento grado de degradación.

### 2.1.3 Lubricantes.

La alta viscosidad que presentan las mezclas de almidón con los plastificantes durante el proceso de desestructuración y gelatinización provoca la adherencia de estos materiales en las paredes de la mezcladora durante su procesado. La manera de evitar este tipo de fenómenos es la adición de lubricantes en pequeñas proporciones. Las sustancias que se emplean comúnmente como lubricantes suelen ser ácidos grasos. El uso de cantidades elevadas de estos constituyentes en la elaboración de almidones termoplásticos causa una reducción de sus propiedades finales.

#### 2.1.3.1 Ácido esteárico.

El ácido esteárico es un ácido graso saturado. Se obtiene a partir de aceites, grasas animales y vegetales. Se utiliza como constituyente en la fabricación industrial de velas, plásticos o jabones. Su fórmula química es  $C_{18}H_{36}O_2$ . Su estructura molecular se puede observar en la Figura 2.7.



Figura 2.7. Estructura molecular del ácido esteárico.

Debe adicionarse en cantidades menores del 1%. Este constituyente actúa como lubricante externo y evita que la mezcla se adhiera a los rodillos o paredes de la mezcladora<sup>49</sup>. Un exceso de ácido puede afectar a las propiedades del almidón termoplástico provocando que el material final presente pobres propiedades mecánicas y físicas.

A diferencia de otros plastificantes, el ácido esteárico no tiene casi grupos OH en la estructura de su molécula; lo que provoca una interacción baja con las cadenas de almidón.

#### 2.1.3.2 Aceite de cacahuete.

Es un aceite vegetal que se obtiene a partir del cacahuete, mediante cocción o mediante extracción por prensa hidráulica.

El uso de este lubricante en pequeñas proporciones, ayuda a disminuir la degradación térmica en el almidón en el proceso de mezclado. Como máximo no

se debe superar el 1% en proporción en peso. Su estructura molecular se puede observar en la Figura 2.8.

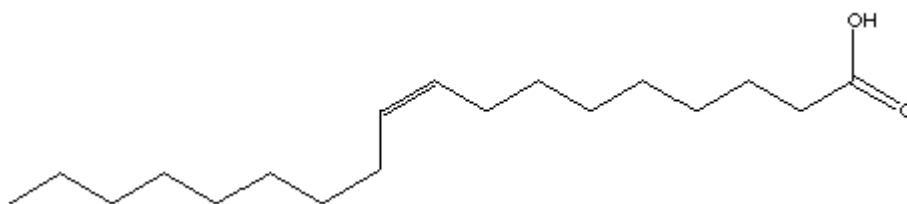
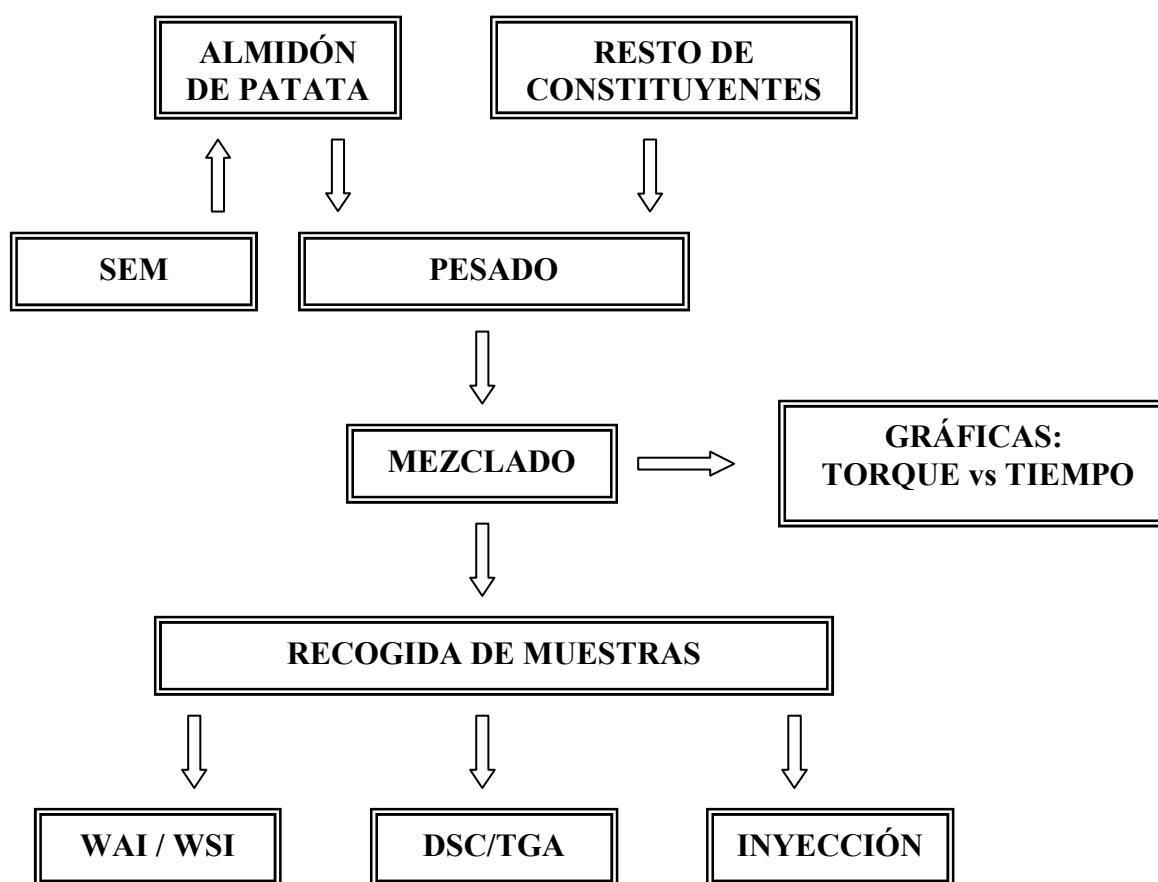


Figura 2.8. Estructura molecular del aceite de cacahuete

## 2.2 Método experimental.

### 2.2.1 Diagrama de flujo del método experimental.

Para comprender de manera general las diferentes etapas que componen todo el proceso experimental desarrollado en este proyecto, se puede observar el esquema de la Figura 2.9. En este cuadro se parte de los materiales iniciales hasta la caracterización de las mezclas y su posterior inyección.



**Figura 2.9. Etapas del método experimental.**

Se han realizado un total de 36 muestras experimentales en la mezcladora para lograr un polímero termoplástico con unas propiedades óptimas. Todas las mezclas son diferentes debido a la variación en su composición o en los diferentes factores de procesado.

Este elevado número de muestras proporcionará información relevante sobre los diferentes plastificantes utilizados y como afecta la variación de los factores de procesado en los productos finales.

El elevado número de ensayos experimentales realizados se debe a la falta de información detallada en la bibliografía acerca de la influencia de los plastificantes sobre el procesado y las propiedades finales de los TPS. Por esta razón se han debido estudiar un gran número de variables de forma experimental. No se debe olvidar que en un futuro, este tipo de termoplásticos fabricados a partir del almidón, pueden convertirse en una alternativa tanto a la problemática de las escasas reservas del petróleo existentes en nuestro planeta como a la contaminación generada por la acumulación de residuos plásticos persistentes en el medio ambiente. Por estas razones dicha información está protegida por medio de patentes y los investigadores muestran reticencias a la hora de compartir información.

El proceso experimental, también consta de métodos de caracterización que se utilizarán para estudiar la calidad de las muestras fabricadas en la mezcladora. Este equipo permite obtener el par de torsión característico de cada mezcla, parámetro que ofrece información importante sobre la viscosidad de la mezcla y su homogeneidad.

Para continuar con el estudio y evaluar la calidad de los TPS fabricados se han utilizado los índices de absorción de agua (WAI) y de solubilidad de agua (WSI). Estos índices se obtienen a partir del método Anderson cuya metodología será explicada de forma detallada más adelante.

Para la caracterización de los materiales fabricados también se realizarán análisis mediante calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétricos, comúnmente denominados DSC y TGA, respectivamente. Estos estudios no se han realizado de todas las muestras sino sólo en las que presentaban unas mejores propiedades finales.

### 2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, suministrando información morfológica del material analizado. Este equipo produce distintos tipos de señal que se focalizan en la muestra y se utilizan para examinar algunas de sus características.

Con este instrumento se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que se trabaja en las investigaciones de la comunidad científica. Las principales ventajas del SEM son la alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras a examinar.

Para el estudio de materiales, sus aplicaciones, son muy variadas:

- Caracterización microestructural de materiales.
- Identificación, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales tales como metales, cerámicos, materiales compuestos, semiconductores, polímeros y minerales.
- Composición de superficies y tamaño de grano.
- Valoración del deterioro de materiales, determinación del grado de cristalinidad y presencia de defectos.
- Identificación del tipo de degradación: fatiga, corrosión o grado de fragilidad.

El funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido es el siguiente:

Un haz de electrones con una energía comprendida entre 1 y 50 keV se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. La señal emitida por los electrones y radiación resultante del impacto sobre el material a investigar, se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la

fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

En este estudio se utilizó una película conductora metálica de oro para recubrir la muestra debido a la escasa conductividad eléctrica del almidón de patata y evitar que ésta se cargue.

El modelo del microscopio electrónico de barrido utilizado es un POLARON SL7610 SPUTTER COATER.

### 2.2.3 Etapa de mezcla.

Se debe ser consciente de la importancia del proceso de mezclado, en la fabricación de materiales biopoliméricos pues todos los estudios posteriores van a estar condicionados por este primer proceso experimental.

Aunque en este proyecto va a ser utilizado un equipo mezclador interno (Figura 2.10) por limitaciones técnicas, habría sido recomendable la utilización de una extrusora, como se explicó con anterioridad.



Figura 2.10. Vista general de la mezcladora.



### 2.2.3.1 Equipo empleado para la etapa de mezclado.

La mezcladora que se va a utilizar en el proceso de realización de los almidones termoplásticos es una Rheomix 600p con la ayuda de un software informático llamado “HAAKE polylab System”, desde donde se controlarán los factores de procesado.

A continuación se procede a enunciar algunas de las características de la Rheomix 600p:

- Su refrigeración se realiza por un caudal de aire comprimido, que varía dependiendo de la elección de la temperatura en la máquina. Como mínimo debe ser superior a 15 l/min y se debe mantener una presión recomendada por el fabricante de 3 bares para trabajar a temperaturas inferiores a 300 °C.
- El depósito o cámara donde se lleva a cabo el mezclado tiene un volumen de 120 cm<sup>3</sup>, pero los rotores ocupan 51 cm<sup>3</sup>. Aunque posee un volumen máximo de 69 cm<sup>3</sup>, una medida estándar de seguridad comúnmente aplicada es no sobrepasar el 70% de la capacidad neta. Esto se debe al aumento de volumen del almidón al estar en contacto con el agua. Se utilizará como volumen máximo de la mezcladora 48 cm<sup>3</sup>.
- La temperatura máxima que se puede alcanzar con este tipo de máquina y que no se debe superar es de 450 °C.

Esta limitación no afecta a este proyecto porque las muestras que se quieren obtener en los diferentes ensayos se procesan a temperaturas muy inferiores al rango permitido.

Las temperaturas que se han seleccionado para los experimentos se pueden apreciar en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1. Temperaturas de los diferentes experimentos.**

TEMPERATURA	50°C	100°C	120°C	150°C
-------------	------	-------	-------	-------

La elección de estas temperaturas está relacionada con la temperatura de la degradación del almidón de patata. El control de temperatura es automático y de muy fácil seguimiento con la ayuda del programa HAAKE PolyLab System. El soporte informático divide a la mezcladora en tres zonas, siendo posible la selección en cada zona de la temperatura deseada.

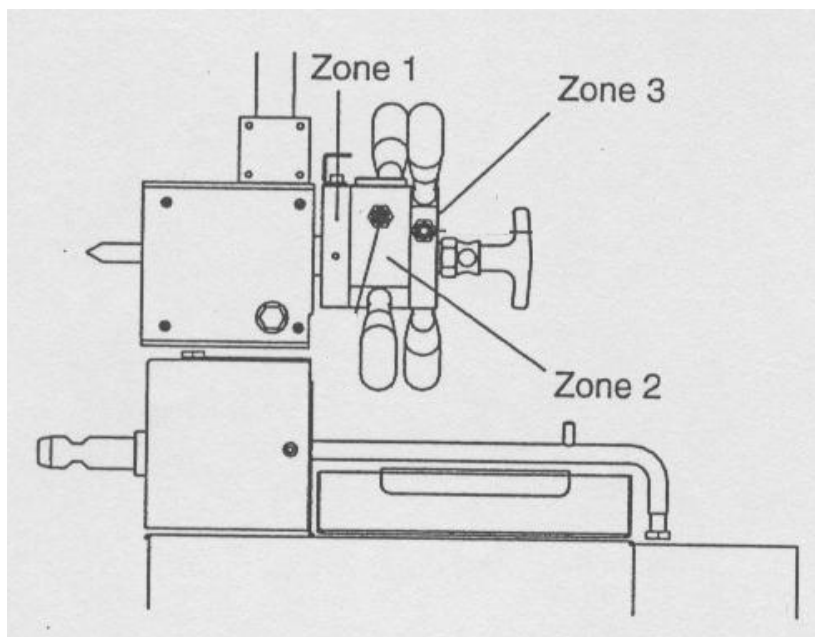


Figura 2.11. Esquema de las tres zonas de la mezcladora.

- La mezcladora está constituida por dos rotores (Figura 2.11) que giran en sentidos opuestos. Por limitaciones de seguridad propias de la mezcladora, sólo se han podido seleccionar dos velocidades de giro de los husillos correspondientes a 50 rpm y 100 rpm. Teniendo en cuenta la geometría del equipo, estas velocidades de giro corresponden a velocidades de cizalla de 75 y 150  $s^{-1}$ . Esta limitación puede adquirir relevancia debido a que en la bibliografía consultada, se utilizan velocidades de cizalla mayores. Los rotores se pueden observar en las dos fotografías de la Figura 2.12.



Figura 2.12. Vista de los rotores sin las zonas 2 y 3 (izquierda). Vista de la mezcladora sin la zona 3 (derecha).

- Para evitar el desgaste del equipo, la cámara y los depósitos están recubiertos por nitruro de titanio.
- El par de torsión o torque que ofrece el material al ser cizallado dentro de la cámara durante el proceso de mezclado, es medido por un sensor. El par de torsión es un parámetro proporcional a la viscosidad de la mezcla. No proporciona un valor real, pero permite realizar comparaciones entre diferentes materiales. Se elaborarán gráficas que reflejan la variación del par de torsión con respecto al tiempo.

De dichas gráficas, al margen de la información sobre la viscosidad de la muestra, se obtiene a partir de este parámetro la homogeneidad del ensayo y su posible degradación.

### 2.2.3.2 Desarrollo del proceso de mezclado.

Para que se obtenga el termoplástico deseado, se han realizado 36 mezclas con diferentes proporciones en peso de almidón y diversos plastificantes. Como se ha comentado con anterioridad, el límite máximo admisible en volumen de material que se puede introducir en el depósito de mezclado es de 48 cm<sup>3</sup>. No se debe sobrepasar en ningún caso esta cantidad por seguridad.

Para elaborar las cantidades exactas de los diferentes constituyentes, se ha procedido de la siguiente manera. En base a las densidades específicas de cada uno de los constituyentes, se ha aplicado la siguiente ecuación para calcular el peso de cada uno de ellos.

$$P_{TOT} = V_1 \cdot \rho_1 + V_2 \cdot \rho_2 + \dots + V_n \cdot \rho_n \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde,  $V$  es el volumen de cada constituyente y se obtiene a su vez de  $\%Vol = V_1/V_{TOT}$ , que equivale al porcentaje que se quiere añadir de ese constituyente en concreto.  $V_{TOT}$  es el límite máximo admisible de volumen en el compartimiento de mezclado que es de 48 cm<sup>3</sup>. Finalmente  $\rho$  es la densidad de cada constituyente.

Una vez que son conocidas las cantidades de los diferentes constituyentes que van a ser mezclados, deben seleccionarse los parámetros de mezclado.

- Los diferentes parámetros de procesado que se van a seleccionar desde la mezcladora durante la fabricación del material son la temperatura, la velocidad de giro de los husillos y el tiempo de mezclado. Estos parámetros

se seleccionan en el software de soporte técnico de manera sencilla e intuitiva.

- Por defecto se ha establecido un tiempo de ensayo de 15 minutos para todos los materiales. Debido a la degradación que sufren los polímeros TPS a temperaturas por encima de 120°C, se ha optado por reducir la duración de los experimentos que mostraban signos de degradación. Algunos de estos signos son el aumento paulatino del torque o el constante sonido de burbujeo provocado por las sustancias dentro de la mezcladora.
- Una vez que se han seleccionado los parámetros y se han reflejado en el programa de la mezcladora, es necesario hacer un recalibrado del punto de torque para establecer su valor con la cámara vacía antes de empezar cada experimento.
- En todos los ensayos se ha optado por añadir primero la mitad del almidón y posteriormente los diferentes plastificantes seguidos por el resto del almidón, en caso contrario se especifica claramente en ese experimento.
- En el esquema que se muestra en la Figura 2.13 se puede observar donde está la boquilla de entrada para introducir los constituyentes (1), el émbolo que empuja el material dentro de la cámara (2) y el pestillo de seguridad (3).

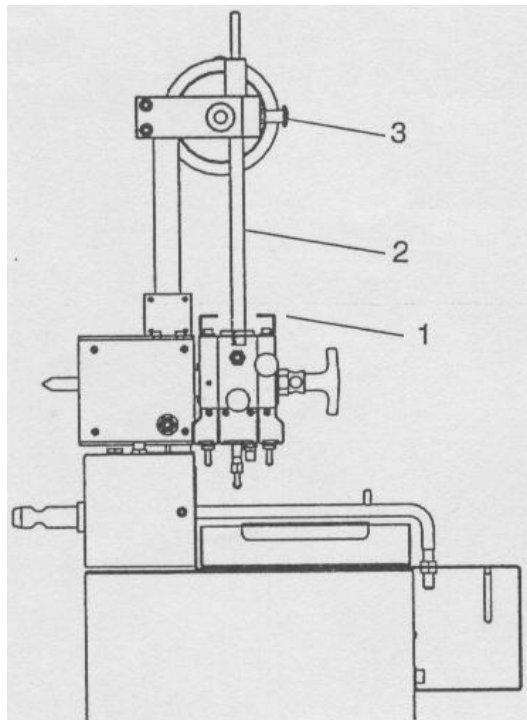


Figura 2.13. Esquema de perfil de la mezcladora.

- Después de 15 minutos o menos en caso de que se observen signos de degradación, se procede a recoger el polímero fabricado con la ayuda de una espátula y una paleta previo desmontaje de la máquina.

Una vez se ha enfriado el producto, se introduce en una bolsa marcada con el número del experimento, para hacer en un futuro diferentes pruebas de caracterización sobre la muestra. Se debe ser precavido en la manipulación de las muestras para reducir su contaminación y hacer más fiables los resultados obtenidos.

- El último paso consiste en la limpieza íntegra de la máquina por medio de cepillado o raspado, para que no se contaminen con restos los posteriores experimentos. Al ser el producto fabricado soluble en agua, se utiliza agua como disolvente para facilitar la tarea de limpieza.
- El programa registra el curso del experimento con un gráfico que refleja el torque o par de torsión frente al tiempo de duración del ensayo. Los datos de la gráfica también se pueden estudiar por medio de una tabla proporcionada por el mismo programa, pero como es lógico de forma menos intuitiva.

### 2.2.4 Determinación de la calidad del TPS.

Con el objetivo de caracterizar las muestras elaboradas en los diferentes experimentos se ha utilizado el método Anderson<sup>50</sup>. Este método permite estudiar la degradación del polímero TPS fabricado cuando es expuesto a un medio acuoso, la influencia de los diferentes plastificantes utilizados durante los ensayos y como afectan las proporciones de estos últimos en las muestras elaboradas.

El método Anderson consta de diferentes etapas que se describen a continuación y que permiten el cálculo del índice de absorción de agua (Water absorption index, WAI) y el índice de solubilidad de agua (Water solubility index, WSI):

- Con la ayuda de un cutter se recogen 10 gramos aproximadamente de producto de cada muestra. Se puede apreciar desarrollando esta tarea que los más difíciles de cortar son los degradados por la temperatura debido a su alta dureza.
- Sobre los trozos cortados es añadido nitrógeno líquido, que está a una temperatura aproximada de -196°C. De esta manera se consigue reducir la temperatura de los termoplásticos y aumentar su fragilidad.

- Para reducir los trozos en partículas de tamaño similar a un milímetro se pasan por un molino eléctrico, MF 10 Basic IKA Werke, a 4500 r.p.m.
- El siguiente paso es introducir el polvo de las muestras durante la noche en un horno a 50°C, para evaporar el agua residual que todavía poseen.
- Una cantidad de aproximadamente 2 gramos (peso de muestra) son disueltos en 25 mililitros de agua destilada y removidos con la ayuda de un agitador durante 40 minutos dentro de una probeta.
- A continuación, las muestras son centrifugadas a 4000 r.p.m. durante 15 minutos. Se obtiene así una separación entre el gel sedimentado y la solución del sobrenadante.
- Una vez centrifugado, se procede a introducir el sobrenadante en probetas utilizando una jeringuilla con la precaución de no tocar el gel sedimentado.
- El gel sedimentado restante en la probeta es pesado (peso de sedimentos).
- Las probetas de sobrenadante son introducidas en un horno a 100°C durante la noche y posteriormente en un horno de vacío durante 6 horas a 120°C para la evaporación total del agua.
- Los restos de sedimentos de sobrenadante de la probeta son pesados (peso del sobrenadante).
- Una vez que todos los datos anteriores han sido anotados, se procede al cálculo de los índices WAI y WSI utilizando las Ecuaciones 2.2 y 2.3 que se mostrarán a continuación.

$$WAI = \frac{\text{peso de sedimentos}}{\text{peso de muestra}}$$

**Ecuación 2.2**

$$WSI = \frac{\text{peso de sólidos disueltos en sobrenadante}}{\text{peso de muestra}}$$

**Ecuación 2.3**

El índice de absorción de agua (WAI), es una medida para conocer el agua retenida en el polímero termoplástico y está relacionada con la gelatinización del almidón, y con la degradación del mismo.

El índice de solubilidad en agua (WSI), expresa la cantidad de almidón que realmente se disuelve en agua y es una medida indicadora del grado de degradación macromolecular del almidón termoplástico final.

En términos generales y con la ayuda de los índices explicados, se puede establecer que un polímero termoplástico producido con almidón muestra mejores propiedades cuando presenta un valor bajo del índice WSI y un valor alto del índice WAI, como se refleja en la Expresión 2.1<sup>51</sup>:

$$\boxed{\uparrow WAI \quad \text{con} \quad \downarrow WSI \quad \Rightarrow \quad \uparrow TPS} \quad \text{Expresión 2.1}$$

La Figura 2.14 muestra un cuadro resumen del método Anderson con la secuencia de los diferentes pasos seguidos para la determinación de los índices WAI y WSI.

Durante el proceso experimental se calculará para cada termoplástico TPS fabricado su correspondiente índice de absorción de agua y su índice de solubilidad en agua. A continuación, se establecerá una relación de estos parámetros con la calidad para establecer que materiales presentan mejores características en base a ambos índices.

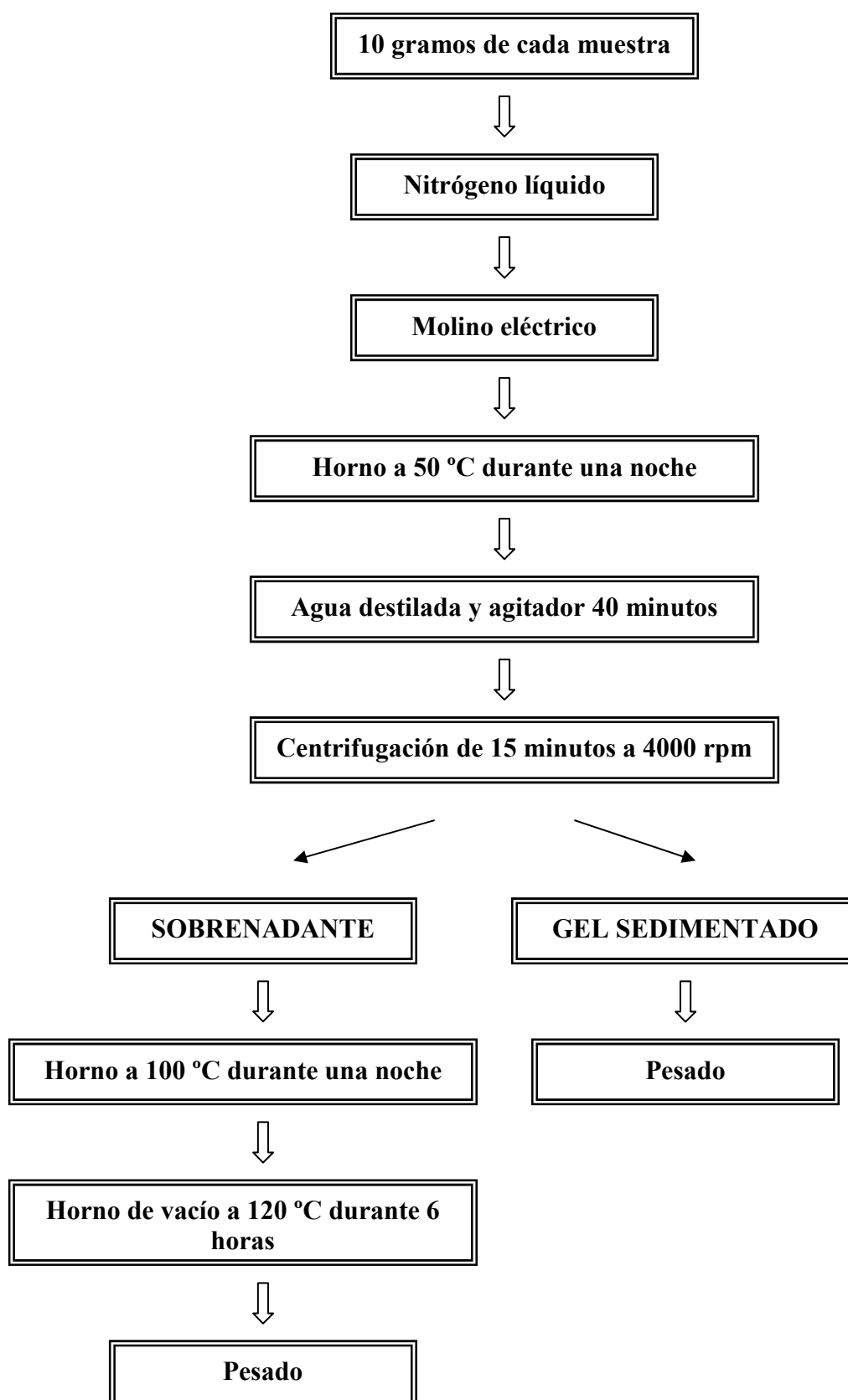


Figura 2.14. Cuadro resumen del método Anderson.



### 2.2.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El análisis mediante calorimetría diferencial de barrido DSC (Differential scanning calorimetry) es una herramienta muy utilizada para determinar las propiedades térmicas y las fases de transición del almidón termoplástico<sup>52</sup>.

Para realizar estos estudios se ha utilizado un analizador térmico simultáneo STA 6000 de Perkin Elmer como el de la Figura 2.15.



Figura 2.15. STA 6000.

La calorimetría diferencial de barrido ha sido utilizada para identificar los puntos de fusión y los puntos de cristalización de algunas de las mezclas preparadas.

Este sistema permite detectar los cambios producidos por un polímero al calentarse. Mide la diferencia de calor necesaria para mantener el incremento de temperatura como una función térmica a 0 ( $\Delta T=0$ ) entre la muestra y la referencia. Cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor (dependiendo si el proceso es exotérmico o endotérmico) a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. Los intervalos de temperatura en los que se producen estas variaciones en el flujo de calor quedan registradas, pudiéndose determinar los intervalos de fusión y cristalización del material, e incluso en ciertas ocasiones la temperatura de transición vítrea si el material la poseyera.

El STA 6000 está conectado a un monitor que refleja la información obtenida en el ensayo de forma clara y concisa.

Para caracterizar las diferentes mezclas de almidón termoplástico las cantidades de muestra fueron de aproximadamente 20 mg. Esta cantidad fue mantenida en todos los ensayos con el objetivo de poder comparar las diferentes muestras estudiadas por esta técnica de análisis. La velocidad de calentamiento empleada

bajo una atmósfera de nitrógeno fue de 5 °C/min y el intervalo de temperaturas programadas entre la inicial y la final varía entre 25 °C y 150 °C o entre 25 °C y 200 °C.

### **2.2.6 Análisis termogravimétrico (TGA).**

El TGA o análisis termogravimétrico se ha realizado también en el analizador térmico STA 6000 de Perkin Elmer. Estas pruebas se han realizado de forma simultánea a los análisis DSC.

El análisis TGA mide la variación de masa de la mezcla, en función de la temperatura cuando la muestra es calentada en una atmósfera controlada de nitrógeno<sup>53</sup>.

El incremento de temperatura no va asociado forzosamente a un cambio en la masa de la muestra. Los cambios de masa registrados durante el análisis termogravimétrico pueden ser producidos por descomposición, sublimación, reducción, deserción, absorción, oxidación o vaporización.

Estos análisis proporcionan información acerca del proceso de degradación térmica de las muestras analizadas recogiendo para qué temperaturas se producen reacciones que provocan un cambio en la masa del material.

Como se explicó anteriormente y por lógica al ser los dos ensayos térmicos simultáneos, las condiciones para ambos ensayos y la cantidad de almidón termoplástico analizado es idéntico para cada ensayo.

### **2.2.7 Moldeo por inyección de las piezas.**

Para poder conocer las propiedades mecánicas de las muestras fabricadas en la mezcladora, se hace necesaria la elaboración de piezas mediante moldeo por inyección.

El método de inyección que se utilizará en el desarrollo de este proyecto es el denominado como método de transferencia, del cual se puede observar un esquema general en la Figura 2.16 así como una descripción de las partes que componen el equipo utilizado.

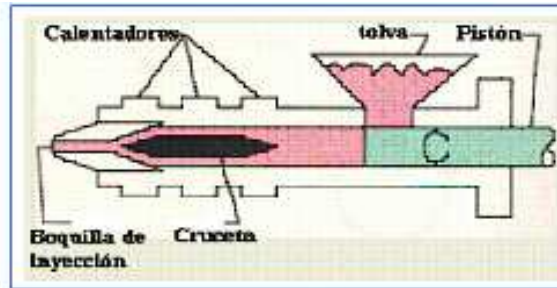


Figura 2.16. Esquema general de la máquina de transferencia.

Los principales inconvenientes de este método de inyección son los posibles defectos en la fabricación de las piezas originados por bolsas de aire, y diferencias de temperaturas entre el equipo y el termoplástico a inyectar.

La geometría de la pieza que se quiere fabricar en el proceso de inyección se puede observar en la Figura 2.17.



Figura 2.17. Forma geométrica de la pieza a inyectar.

### 2.2.7.1 Equipo empleado para el proceso de inyección.

La inyectora utilizada para el proceso de moldeo por inyección de las piezas, ha sido un modelo denominado por su fabricante como BIMBA FLAT-1.

Durante la inyección se deben controlar diferentes parámetros para que el resultado de la pieza inyectada sea el deseado. El control del proceso es una tarea fundamental debido a que no se puede corregir ningún defecto de inyección en las etapas posteriores<sup>54</sup>. Los parámetros a controlar son las temperaturas de la mezcla y del molde, la presión de inyección y de mantenimiento y la velocidad de inyección.

Al margen de estos parámetros es preciso tener en cuenta la influencia de otros aspectos relevantes como son el diseño del molde y sus canales de alimentación los cuales deben permitir un llenado del molde progresivo y correcto.

Algunos ejemplos de las causas más comunes que generan defectos en las piezas durante el proceso de inyección son la utilización de una presión de inyección demasiado baja que provoca un llenado incompleto del molde, o el efecto contrario producido por una presión demasiado alta que causa la adherencia del material en las paredes o la formación de rebabas entre la línea de separación de las dos mitades del molde. Una excesiva velocidad de inyección o

una elevada temperatura hacen que el flujo de inyección se vuelva turbulento provocando problemas de llenado del molde. Una temperatura demasiado baja, lleva asociado un inevitable aumento de la viscosidad del termoplástico impidiendo un llenado correcto del molde.

### 2.2.7.2 Desarrollo del proceso de inyección.

Para la inyección del TPS, se optó por introducir el material en forma de pellets en el equipo. Este proceso se realizó acto seguido de la fabricación del termoplástico en la mezcladora, con el objetivo de evitar la exposición del material con la atmósfera ambiental, e intentar de esta manera reducir su degradación por la inevitable pérdida de agua.

Las etapas principales del proceso de inyección son las siguientes<sup>55</sup>:

- Se cierra el molde que se quiere inyectar con una determinada presión, previo calentamiento del mismo y de la cámara de inyección. La temperatura de estas dos componentes coincide con la que se utilizó en la mezcladora para fabricar el termoplástico.
- Los pellets del material termoplástico se introducen en la inyectora por la tolva de entrada de la misma. Una vez que se ha determinado el volumen de la cavidad del molde, se dosifica un volumen extra denominado “cojín de masa” que es el volumen mínimo de material que debe quedar en la cámara de inyección durante el proceso de inyección y postpresión. Dicho volumen debe ser suficiente para que en la etapa de postpresión se pueda compactar el material y completar el llenado del molde.
- La unidad de inyección se aproxima hasta la boquilla del molde.
- Se inyecta el termoplástico en el molde por la presión que ejerce el pistón sobre el material. El pistón empuja el material y provoca una velocidad denominada velocidad de llenado.

Cuando se considera que la cavidad del molde esta llena, se procede a la aplicación de la postpresión o presión de mantenimiento. Su función es asegurar la dimensionalidad de la pieza, evitando la contracción debida al enfriamiento de la pieza en el molde (que generaría defectos como rechupes en el material).

- El pistón retrocede hasta su posición inicial, permitiendo llenar de nuevo la unidad de inyección con nuevo material para el siguiente ciclo. Mientras

tanto, en el molde, se produce la total solidificación y enfriamiento de la pieza.

- Se produce la expulsión de la pieza mediante la apertura del molde y la acción de los expulsores.

# Capítulo 3

# Resultados

## Capítulo 3. Resultados

### 3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Este tipo de análisis se realizó para obtener una imagen de la morfología de los gránulos que constituyen el almidón de patata. Las micrografías obtenidas se pueden observar en la Figura 3.1.

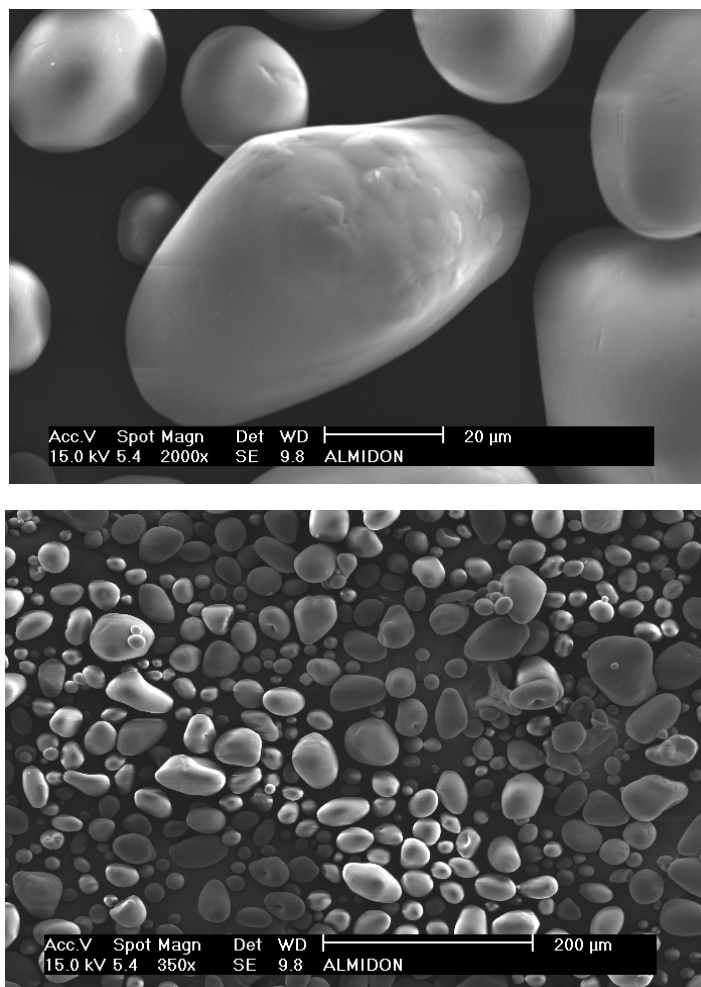


Figura 3.1. Micrografías del almidón de patata.

Como se puede observar, el tipo de almidón utilizado en este trabajo presenta una morfología granular similar a la teórica descrita anteriormente en el primer capítulo. Los gránulos tienen una forma ovalada y poco rugosa con un tamaño de grano inferior a las 40µm como se aprecia con claridad en la primera microscopía.

## 3.2 Fabricación de mezclas TPS.

### 3.2.1 Mezcla TPS1.

La Tabla 3.1 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) utilizada y la Tabla 3.2 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla TPS1.

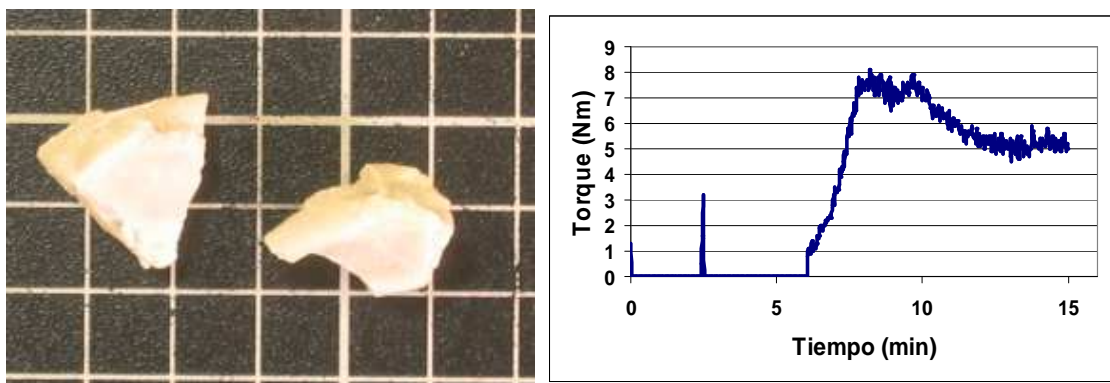
**Tabla 3.1. Composición de la mezcla denominada TPS1.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Glicerina	20
Agua destilada	10

**Tabla 3.2. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS1.**

TEMPERATURA	50°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	50 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.2 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS1, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Como se puede apreciar, el material es de color blanco, lo que corrobora que la desestructuración del almidón apenas se ha iniciado, existiendo una gran cantidad de gránulos del almidón de partida que no se han visto alterados. El material presenta una textura arenosa. La Figura 3.2 (Dcha.) muestra como varía el par de torsión durante el proceso de mezcla, el cual parece estabilizarse en 5 Nm a partir de los 12 minutos.



**Figura 3.2. Izq.) Fotografía del TPS1. Dcha) Gráfica Torque vs. Tiempo TPS1.**



### 3.2.2 Mezcla TPS2.

La Tabla 3.3 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.4 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS2.

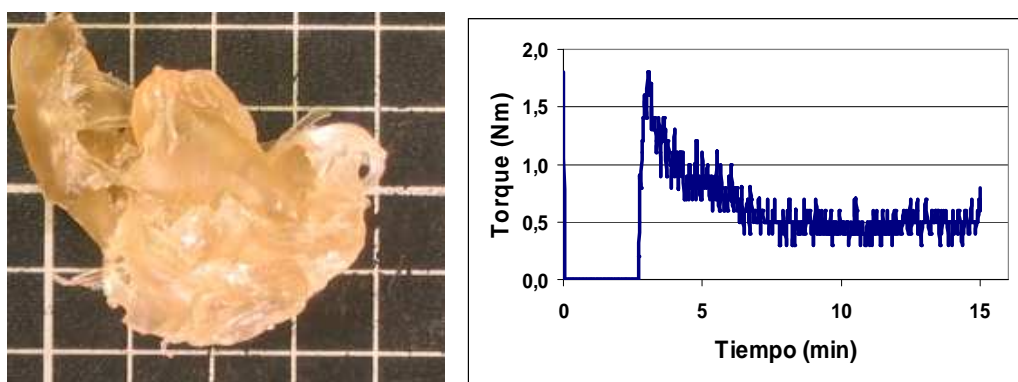
**Tabla 3.3. Composición de la mezcla denominada TPS2.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Glicerina	20
Agua destilada	10

**Tabla 3.4. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS2.**

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	50 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.3 (Izq.) se muestra la fotografía del material denominado TPS2, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Como se puede observar, el material es de color ligeramente amarillento y cristalino, lo que corrobora que la desestructuración del almidón se ha iniciado y se pueden apreciar síntomas de plastificación. Al ser retirada la muestra de la mezcladora, se ha quedado muy adherida a las paredes. El material es soluble en agua y presenta una dureza elevada una vez que se ha enfriado aunque sigue siendo flexible. La Figura 3.3 (Dcha.) muestra como varía el par de torsión durante el proceso de mezcla, el cual parece estabilizarse en 0,5 Nm a partir de los 7 minutos. Como se puede apreciar comparando las muestras TPS1 y TPS2, un aumento de temperatura de 50°C a 100°C provoca una reducción considerable de la viscosidad del material.



**Figura 3.3. Izq.) Fotografía de TPS2. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS2.**

### 3.2.3 Mezcla TPS3.

La Tabla 3.5 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.6 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS3.

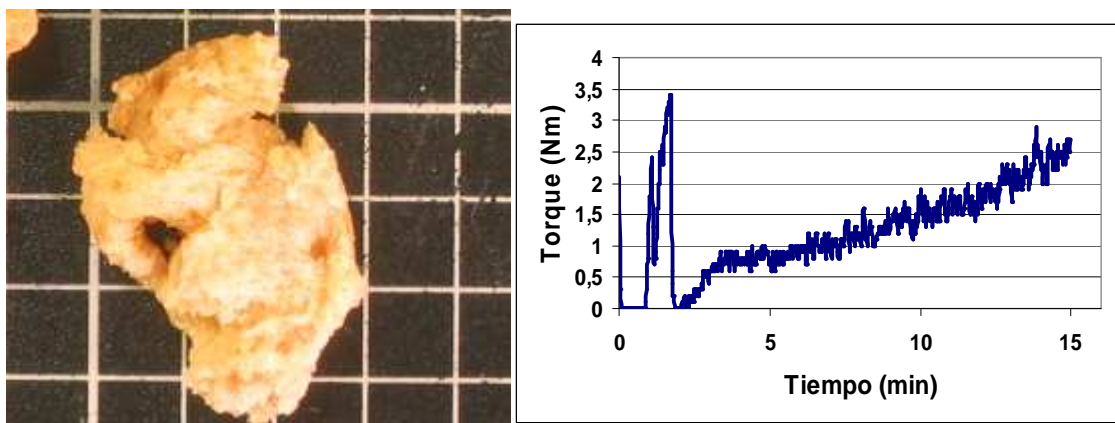
**Tabla 3.5. Composición de la mezcla denominada TPS3.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Glicerina	20
Agua destilada	10

**Tabla 3.6. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS3.**

TEMPERATURA	150°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	50 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.4 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS3, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Como se puede observar, el material es de color marrón y se ha degradado a causa de que la temperatura de procesado fue demasiado elevada. El material fabricado se puede considerar duro y frágil. Al añadir el agua en la mezcladora a una temperatura de 150°C se produce la evaporación de gran parte de este constituyente antes de empezar el proceso de mezclado. El material obtenido es menos soluble en agua que el de los anteriores experimentos. Como se muestra en la Figura 3.4 (Dcha.) el par de torsión no se estabiliza mostrando un aumento progresivo a partir de los 5 minutos de mezclado que indica una degradación paulatina del material.



**Figura 3.4 Izq.)Fotografía de TPS3. Dcha.)Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS3.**

### 3.2.4 Mezcla TPS4.

La Tabla 3.7 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.8 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS4.

**Tabla 3.7. Composición de la mezcla denominada TPS4.**

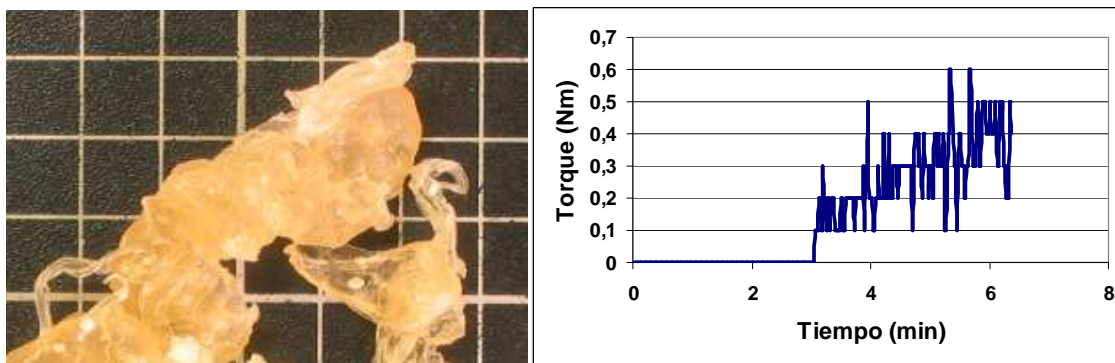
CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Glicerina	20
Agua destilada	10

**Tabla 3.8. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS4.**

TEMPERATURA	120°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	50 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	6,2 min

En la Figura 3.5 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS4, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Aunque la mezcladora inicialmente se programó para una duración de 15 minutos, se optó finalmente por detenerlo a los 6 minutos y 12 segundos para evitar que se produjera la degradación de la muestra. El material obtenido es de color ligeramente amarillento y cristalino, lo que corrobora que la desestructuración del almidón se ha iniciado y se pueden apreciar síntomas de plastificación en el material. Es soluble en agua y se puede deformar con facilidad.

El motivo por el cual se tomó la decisión de parar el experimento fue el indicio de degradación por el aumento constante del torque indicado en la gráfica del monitor de la mezcladora, como se observa en la Figura 3.5 (Dcha.).



**Figura 3.5 Izq.) Fotografía de TPS4. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS4.**

### 3.2.5 Mezcla TPS5.

La Tabla 3.9 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.10 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS5.

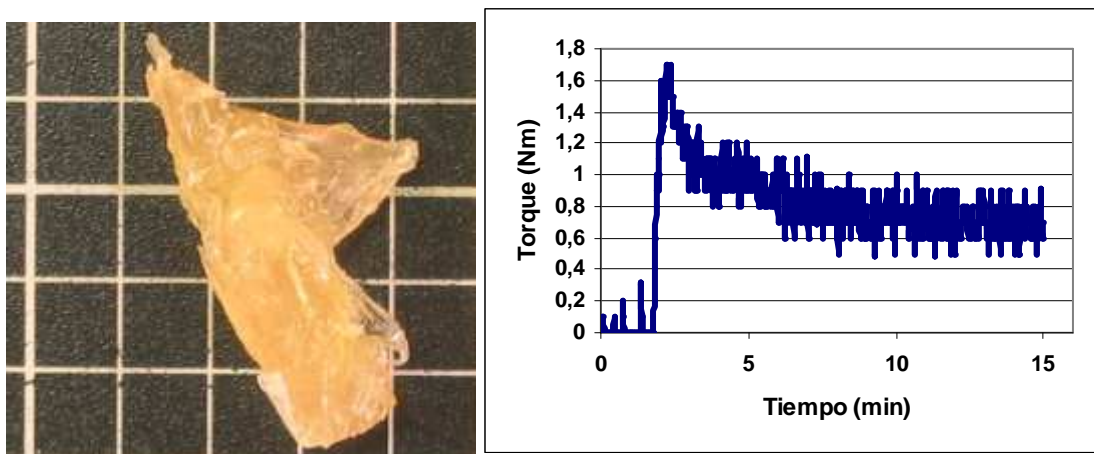
**Tabla 3.9. Composición de la mezcla denominada TPS5.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Glicerina	20
Agua destilada	10

**Tabla 3.10. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS5.**

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.6 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS5, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Como se puede apreciar, su apariencia se asemeja a la de la muestra TPS2, siendo la única diferencia entre estos dos experimentos el aumento en la velocidad de giro de los rotores a 100 rpm. Se aprecia que ésta es más opaca que la muestra TPS2 pero no existen gránulos del almidón de partida. Al ser retirada la muestra TPS2 de la mezcladora se aprecia una mayor adherencia a las paredes por ser más densa y viscosa. La mezcla se ha estabilizado a partir de los 7 minutos, manteniéndose constante en 0,7 Nm como refleja la Figura 3.6 (Dcha.).



**Figura 3.6 Izq.) Fotografía de TPS5. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS5.**

### 3.2.6 Mezcla TPS6.

La Tabla 3.11 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.12 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS6.

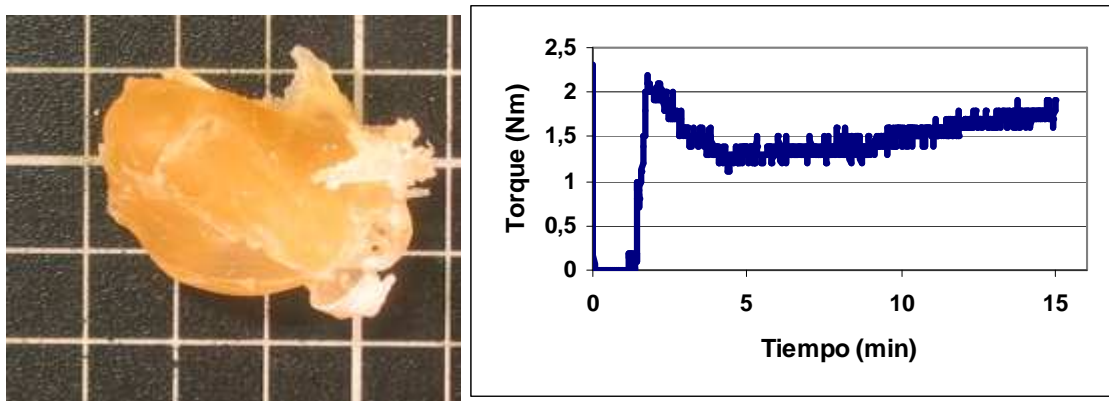
**Tabla 3.11. Composición de la mezcla denominada TPS6.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Glicerina	30

**Tabla 3.12. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS6.**

TEMPERATURA	120°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	50 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.7 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS6, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Como se puede observar, tiene un color amarillo oscuro y no es cristalino. A partir de los 9 minutos se ha podido empezar a degradar la muestra debido a que se ha observado un aumento del par de torsión. La resistencia del material a temperatura ambiente es muy elevada. Se pueden apreciar gran cantidad de gránulos del almidón de partida que no se han visto alterados. También es soluble en agua. Cuando se procedió a la retirada de la muestra de la mezcladora, se realizó con comodidad pues se desprendía con facilidad de las paredes. El par de torsión no se ha llegado a estabilizar por aumentar con respecto al tiempo como se observa en la Figura 3.7 (Dcha.), pero la variación es mínima. Parece que la ausencia de agua hace que el material no plastifique como en los casos anteriores.



**Figura 3.7 Izq.) Fotografía de TPS6. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS6.**

### 3.2.7 Mezcla TPS7.

La Tabla 3.13 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.14 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS7.

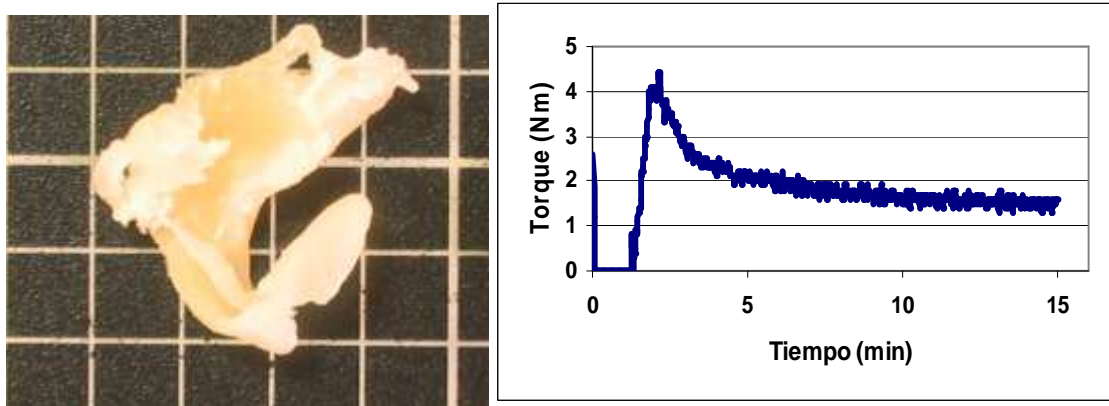
**Tabla 3.13. Composición de la mezcla denominada TPS7.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Glicerina	30

**Tabla 3.14. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS7.**

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.8 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS7, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Como se puede observar, tiene un color blanquecino y no es cristalino lo que indica que la plastificación del material ocurre de un modo diferente en comparación con las muestras que contienen agua en su composición. El material es quebradizo y se puede romper con facilidad utilizando las manos. A su vez, presenta una elevada homogeneidad y solubilidad en agua. La extracción de la muestra de la mezcladora se realizó con comodidad pues se desprendía con facilidad de las paredes. Como se observa en la Figura 3.8 (Dcha.) el par de torsión se ha estabilizado en 1,5 Nm.



**Figura 3.8 Izq.) Fotografía de TPS7. Dcha.) Figura 3.15 Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS7.**



### 3.2.8 Mezcla TPS8.

La Tabla 3.15 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.16 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS8.

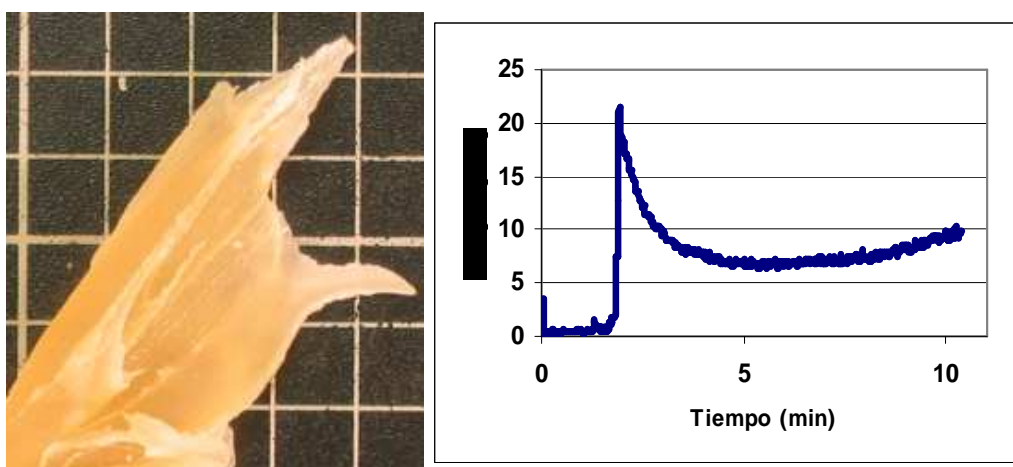
**Tabla 3.15. Composición de la mezcla denominada TPS8.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	80
Glicerina	20

**Tabla 3.16 Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS8.**

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	10 min

En la Figura 3.9 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS8, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Como se puede apreciar, tiene un color entre blanquecino y amarillento. Tampoco se observan síntomas de cristalinidad en la muestra. Cabe destacar su rápido enfriamiento cuando se procedió a retirar la muestra de la mezcladora y su apariencia altamente homogénea. Se ha podido comprobar que la muestra es soluble en agua. En la Figura 3.9 (Dcha.) se puede comprobar que los valores son bastante uniformes, aunque se produce un sensible incremento del par de torsión a partir de los 8 minutos de mezclado. Por esta razón se paró el experimento a los 11 minutos para evitar una posible degradación del material. Este aumento del par de torsión no se observó en las muestras preparadas a 100°C que contenían agua.



**Figura 3.9 Izq.) Fotografía de TPS8. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo TPS8.**

### 3.2.9 Mezcla TPS9.

La Tabla 3.17 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.18 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS9.

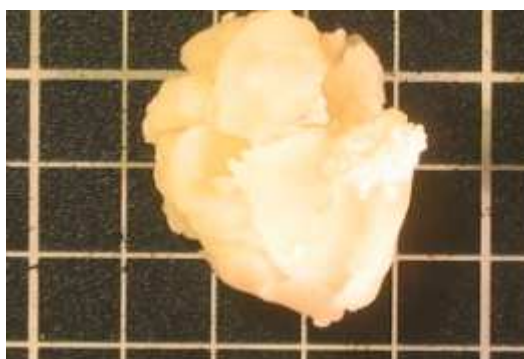
**Tabla 3.17. Composición de la mezcla denominada TPS9.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	60
Glicerina	40

**Tabla 3.18. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS9.**

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.10 se puede observar la fotografía del material denominado TPS9, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Como se puede apreciar la mezcla es de color blanco y presenta una textura arenosa que se deshace al contacto con las manos debido a su alto contenido en glicerina en su composición. Se observan claros síntomas de no haberse producido la desestructuración del almidón durante el proceso de mezclado.



**Figura 3.10 Fotografía de la mezcla TPS9.**



### 3.2.10 Mezcla TPS10.

La Tabla 3.19 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.20 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS10.

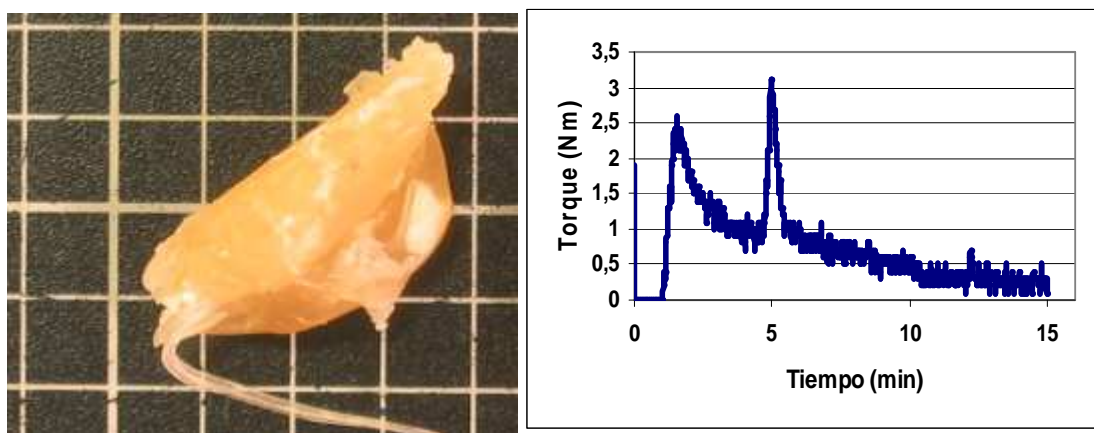
**Tabla 3.19. Composición de la mezcla denominada TPS10.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Glicerina	25
Agua destilada	5

**Tabla 3.20. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS10:**

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.11 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS10, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Como se puede observar en la fotografía tomada, tiene una apariencia semicristalina y es de un color amarillo. Al extraer la muestra de la mezcladora se ha observado una elevada adherencia a las paredes a la vez que se ha podido comprobar que el TPS10 es muy soluble en agua. La resistencia del material a temperatura ambiente es muy elevada. El par de torsión como refleja la Figura 3.11 (Dcha.) tiende a estabilizarse a 0,25 Nm mostrando una reducción de la viscosidad con el tiempo de mezcla.



**Figura 3.11 Izq.) Fotografía de TPS10. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo TPS10.**

### 3.2.11 Mezcla TPS11.

La Tabla 3.21 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.22 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS11.

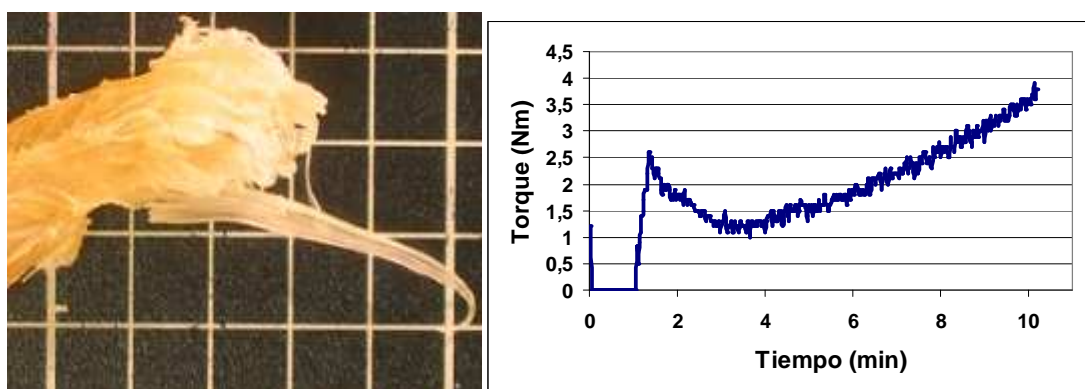
**Tabla 3.21. Composición de la mezcla denominada TPS11.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Glicerina	25
Agua destilada	5

**Tabla 3.22. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS11.**

TEMPERATURA	120°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	10 min

En la Figura 3.12 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS11, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Aunque la mezcladora inicialmente se programó para una duración de 15 minutos, se optó finalmente por detener el experimento a los 10 minutos debido al constante aumento del par de torsión durante el proceso de mezcla como se refleja en la Figura 3.12 (Dcha.). Existen síntomas claros de degradación aunque se tomó la precaución de parar el experimento como se ha citado con anterioridad. Como se puede observar, el material es de color ligeramente amarillento y semicristalino. Es soluble en agua y no se deforma con facilidad. Se debe resaltar la gran cantidad de coágulos de almidón sin mezclar que se quedaron adheridas en las paredes de la mezcladora.



**Figura 3.12 Izq.)Fotografía de TPS11. Dcha.)Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS11.**

### 3.2.12 Mezcla TPS12.

La Tabla 3.23 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.24 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS12.

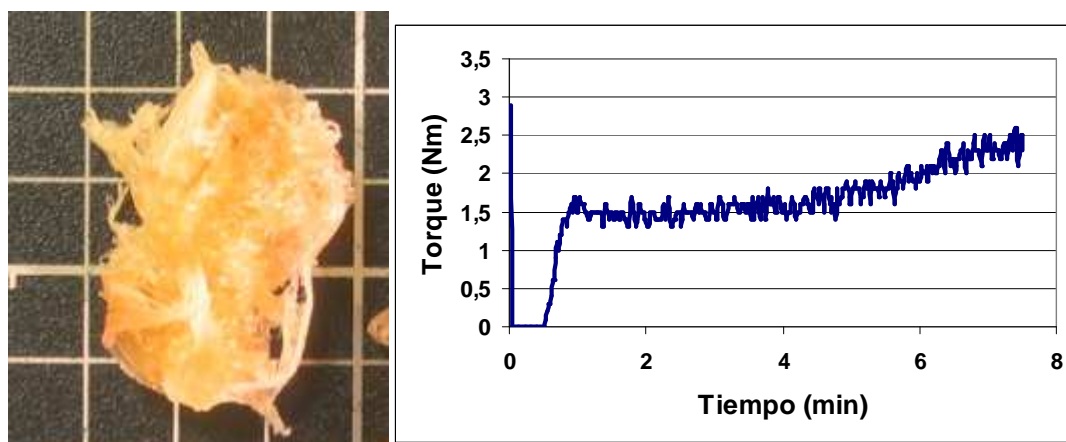
**Tabla 3.23. Composición de la mezcla denominada TPS12.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Glicerina	30

**Tabla 3.24. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS12.**

TEMPERATURA	150°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	7,5 min

En la Figura 3.13 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS12, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Aunque la mezcladora inicialmente se programó para una duración de 15 minutos, se optó finalmente por detenerlo a los 7 minutos y medio para evitar una degradación total como en experimentos anteriores debido a que se observó un aumento constante del par de torsión (Figura 3.13 (Dcha.)). Durante toda la duración del experimento se pudo escuchar el característico sonido de burbujeo en el interior de la mezcladora provocado por la formación de vapor de agua en el seno del material. La muestra tiene claros síntomas de haber sido degradada por el efecto de la temperatura y presenta solubilidad en agua. Como se puede observar, el material es de color ligeramente amarillento, semicristalino. Además, es muy elástico y cuando se deforma recupera su forma inicial



**Figura 3.13 Izq.) Fotografía de TPS12. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS12.**

### 3.2.13 Mezcla TPS 13.

La Tabla 3.25 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.26 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS13.

Tabla 3.25. Composición de la mezcla denominada TPS 13.

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	80
Glicerina	20

Tabla 3.26. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS13.

TEMPERATURA	150°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	3,2 min

En la Figura 3.14 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS13, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. El material es de color blanco y esta compuesto por numerosos filamentos muy frágiles y de alta dureza que son solubles en agua. Aunque la duración del proceso de mezcla debía ser de 15 minutos, se optó por detener el ensayo a los 3 minutos para evitar una degradación del producto debida a la alta temperatura con la que se programó la mezcladora. Aún así, el material presenta claros síntomas de haberse degradado por el efecto de la temperatura. La Figura 3.14 (Dcha.) muestra el par de torsión respecto al tiempo de mezcla. Si no se hubiera detenido el experimento el par de torsión hubiera aumentado paulatinamente como consecuencia de la degradación del producto. Queda patente que a una temperatura de 150°C el TPS muestra síntomas claros de degradación resultando ésta demasiado elevada.

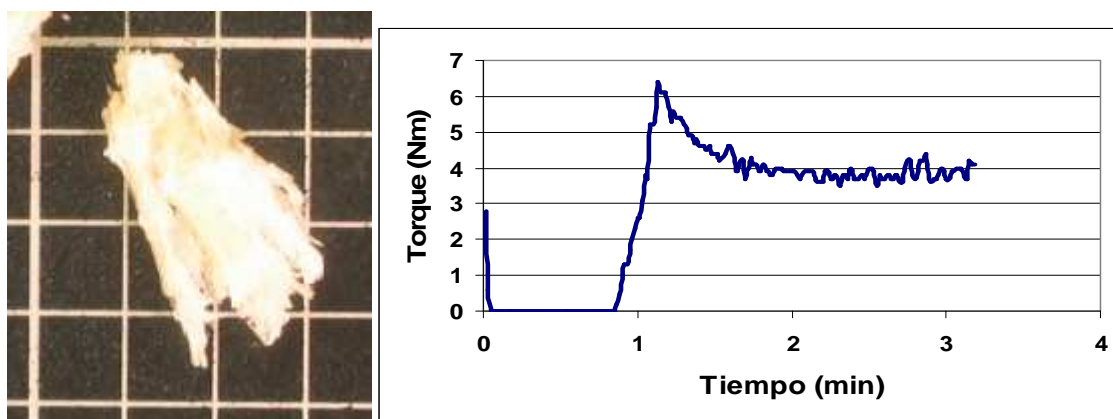


Figura 3.14 Izq.) Fotografía de TPS25 Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS13.

### 3.2.14 Mezcla TPS 14.

La Tabla 3.27 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.28 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS14.

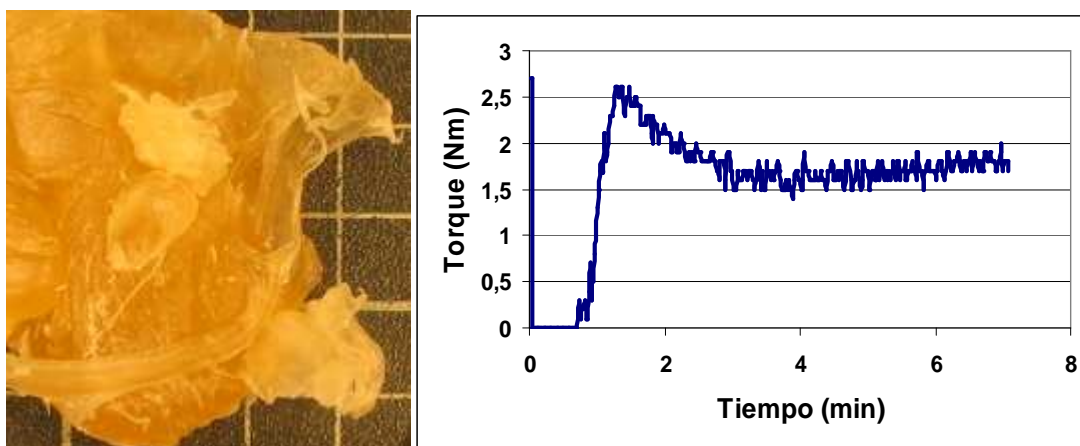
**Tabla 3.27. Composición de la mezcla denominada TPS 14.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Glicerina	30

**Tabla 3.28. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS14.**

TEMPERATURA	120°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	7 min

En la Figura 3.15 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS14, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Existen zonas donde los gránulos del almidón de partida no se han visto alterados. En la muestra existen síntomas de plastificación por su apariencia translúcida. Es soluble en agua. Llama la atención la facilidad de limpiado. Como se puede observar en la figura, el material es de color amarillento compuesto por numerosos filamentos muy elásticos. La Figura 3.15 (Dcha.) muestra como varía el par de torsión durante el proceso de mezcla, el cual parece estabilizarse en 1.7 Nm a partir de los 4 minutos. En este caso también se decidió detener el experimento antes de tiempo (transcurridos 7 minutos) cuando empezó a aumentar el par de torsión con el objetivo de impedir la degradación de la muestra.



**Figura 3.15 Izq.) Fotografía de TPS14. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS14.**

### 3.2.15 Mezcla TPS 15.

La Tabla 3.29 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.30 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS15.

Tabla 3.29. Composición de la mezcla denominada TPS 15.

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	80
Glicerina	20

Tabla 3.30. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS15.

TEMPERATURA	120°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	4 min

En la Figura 3.16 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS15, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Existen numerosas zonas donde los gránulos del almidón de partida no se han visto alterados. En los husillos rotatorios de la mezcladora se han formado costras blancas de almidón sin mezclar. El material es soluble en agua y presenta color blanco. Se optó por detener el experimento antes de tiempo para evitar una posible degradación. En la Figura 3.16 (Dcha.) se muestra como varía el par de torsión durante el proceso de mezcla, es posible que durante el experimento se levantara el émbolo para observar la mezcla, provocando una caída del par a los 1,5 minutos de empezar.

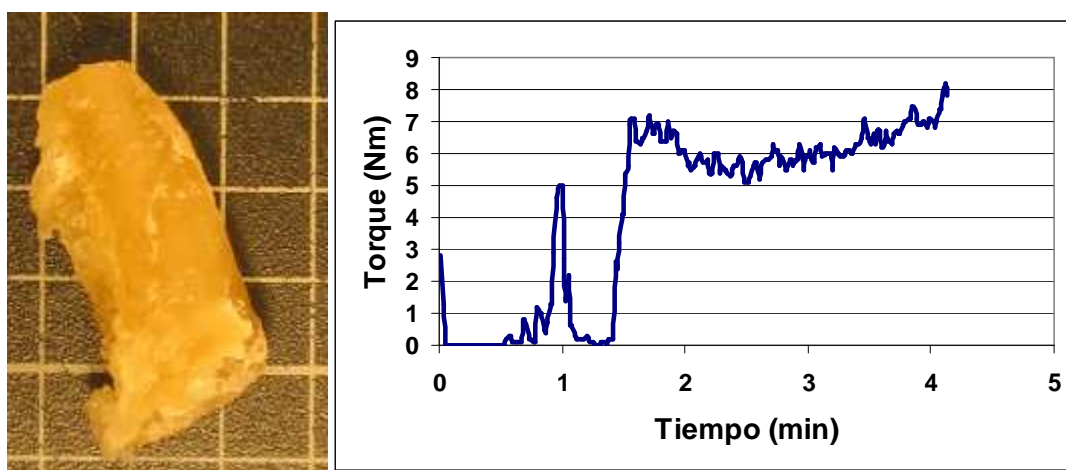


Figura 3.16 Izq.) Fotografía de TPS15. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS15.



### 3.2.16 Mezcla TPS 16.

La Tabla 3.31 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.32 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS16.

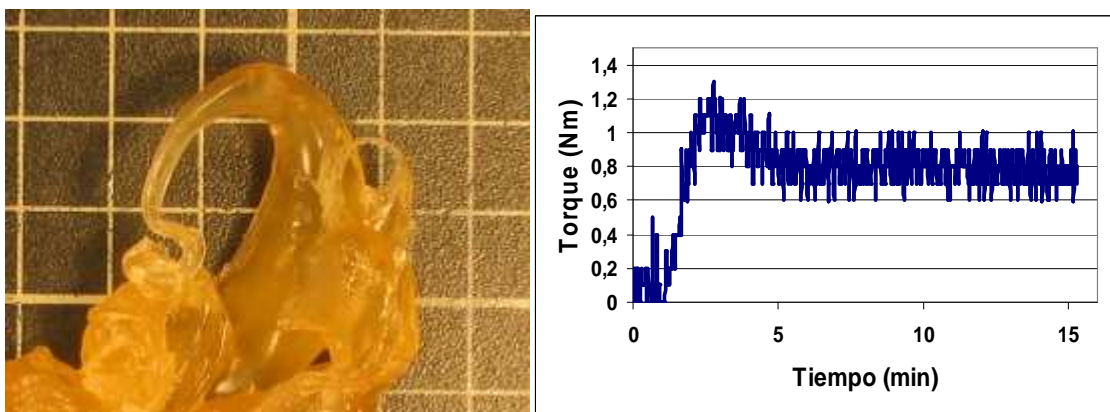
**Tabla 3.31. Composición de la mezcla denominada TPS 16.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	60
Glicerina	40

**Tabla 3.32. Condiciones de procesado para fabricar la muestra 16.**

TEMPERATURA	120°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.17 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS 16, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Llama la atención la homogeneidad de la muestra. Es traslúcido y de color amarillento. Además, el material es muy flexible y presenta solubilidad en agua. La Figura 3.17 (Dcha.) muestra como varía el par de torsión durante el proceso de mezcla, el cual parece estabilizarse en 0,8 Nm a partir de los 6 minutos. En este caso no se observa un aumento del par de torsión a pesar de que la temperatura de procesado que se ha utilizado es de 120°C.



**Figura 3.17 Izq.) Fotografía de TPS16. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS16.**

### 3.2.17 Mezcla TPS 17.

La Tabla 3.33 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.34 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS17.

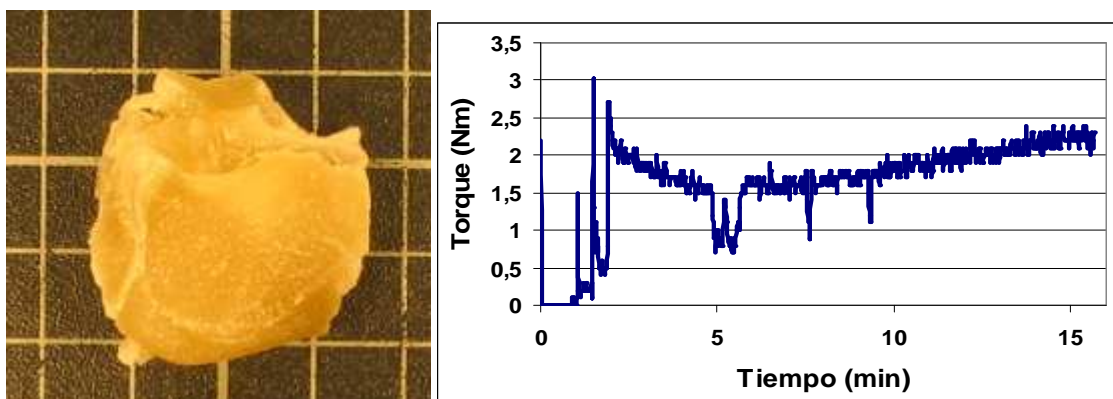
**Tabla 3.33. Composición de la mezcla denominada TPS 17.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	68
Agua destilada	10
Glicerina	10
Ácido esteárico	1
Aceite de cacahuete	1
Polietilenglicol	10

**Tabla 3.34. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 17.**

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.18 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS 17, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Se observa una gran cantidad de almidón sin mezclar y muy untoso al tacto. Muy duro y de color blanco. Se ha desprendido con facilidad de las paredes de la mezcladora ya que tanto el estearato de magnesio como el aceite de cacahuete facilitan el desmoldeo del material. En la Figura 3.18 (Dcha.) se observan gran cantidad de picos, puesto que al existir tantos constituyentes a añadir, se tardó más tiempo que en el resto de experimentos en introducirlos todos.



**Figura 3.18 Izq.) Fotografía de la mezcla TPS17. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS17.**



### 3.2.18 Mezcla TPS 18.

La Tabla 3.35 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.36 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS18.

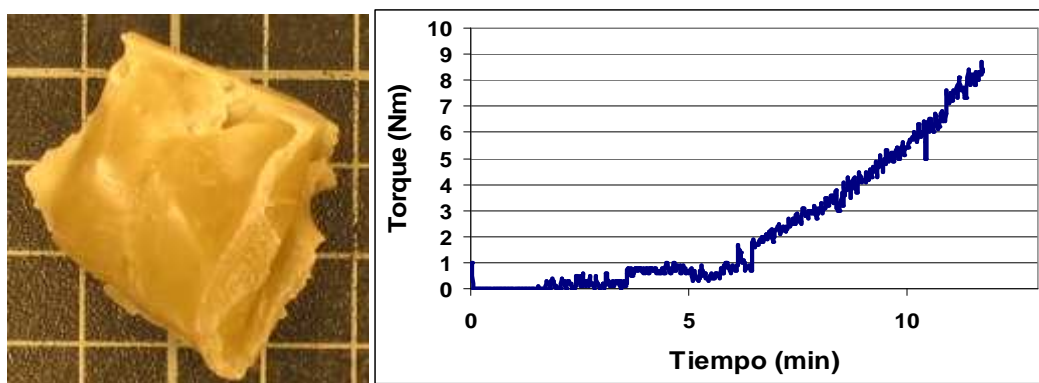
**Tabla 3.35. Composición de la mezcla denominada TPS 18.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	68
Agua destilada	10
Glicerina	10
Ácido esteárico	1
Aceite de cacahuete	1
Polivinilo de alcohol	10

**Tabla 3.36. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 18.**

TEMPERATURA	110°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	50 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	12 min

En la Figura 3.19 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS 18, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Contaminado por restos de polvo metálico. Muy duro y de color gris por la posible contaminación. Se ha desprendido con facilidad de las paredes de la mezcladora. Se ha enfriado en un periodo de tiempo breve comparado con los demás experimentos. El polivinilo de alcohol se añadió lo último, cuando los demás constituyentes ya estaban dentro de la mezcladora. El experimento se detuvo transcurridos 12 minutos por síntomas de degradación como refleja la Figura 3.19 (Dcha.).



**Figura 3.19 Izq.) Fotografía de TPS18. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS18.**

### 3.2.19 Mezcla TPS 19.

La Tabla 3.37 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.38 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS19.

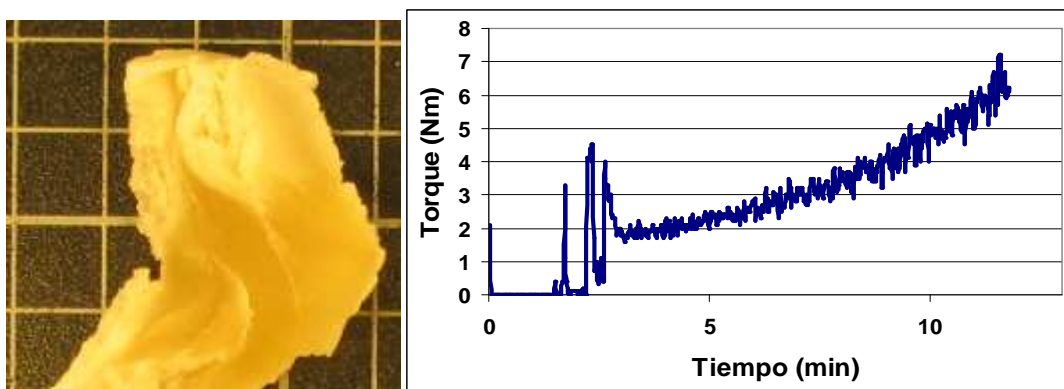
**Tabla 3.37. Composición de la mezcla denominada TPS 19.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	68
Agua destilada	10
Glicerina	10
Ácido esteárico	1
Aceite de cacahuete	1
Polivinilo de alcohol	10

**Tabla 3.38. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 19.**

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	12 min

En la Figura 3.20 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS 19, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Se ha realizado una variación en el método de mezclar los constituyentes, se disolvió el polivinilo en el agua a 100 °C y luego se añadió en la mezcladora con el resto de constituyentes. Gran cantidad de almidón sin mezclar. Muy duro y de color blanco. Se ha desprendido con facilidad de la mezcladora. Se detuvo este experimento a los 12 minutos por una posible degradación al aumentar el par como muestra la Figura 3.20 (Dcha.).



**Figura 3.20 Izq.) Fotografía de TPS19. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS19.**

### 3.2.20 Mezcla TPS 20.

La Tabla 3.39 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.40 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS20.

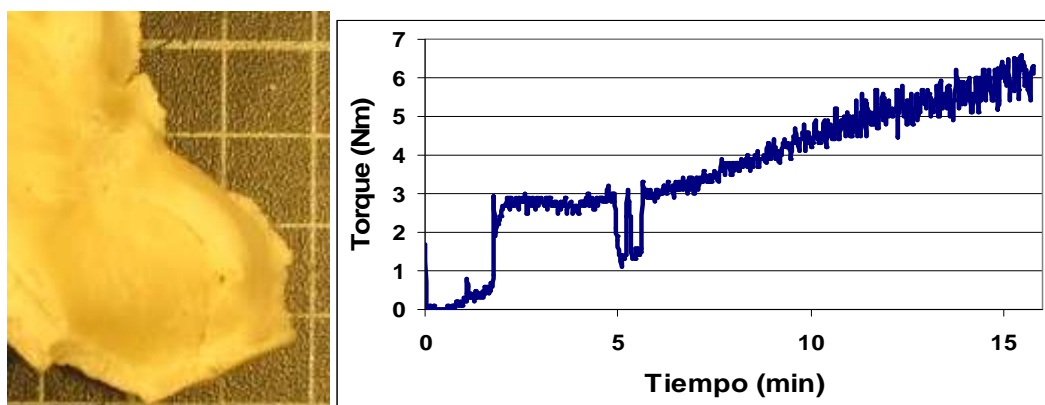
**Tabla 3.39. Composición de la mezcla denominada TPS 20.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	68
Agua destilada	10
Glicerina	10
Ácido esteárico	1
Aceite de cacahuete	1
Polietilenglicol	10

**Tabla 3.40. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 20.**

TEMPERATURA	110°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.21 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS 20, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Se añadió a la máquina de mezclado el aceite de cacahuete y el estearato de magnesio transcurridos tres minutos después del resto de constituyentes. Gran cantidad de almidón sin mezclar y muy arenoso, es muy heterogéneo el material procesado. Muy duro y de color blanco. Se ha desprendido con facilidad de la mezcladora. La Figura 3.21 (Dcha.) muestra el incremento progresivo del par respecto al tiempo.



**Figura 3.21 Izq.) Fotografía de TPS20. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS20.**

### 3.2.21 Mezcla TPS 21.

La Tabla 3.41 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.42 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS21.

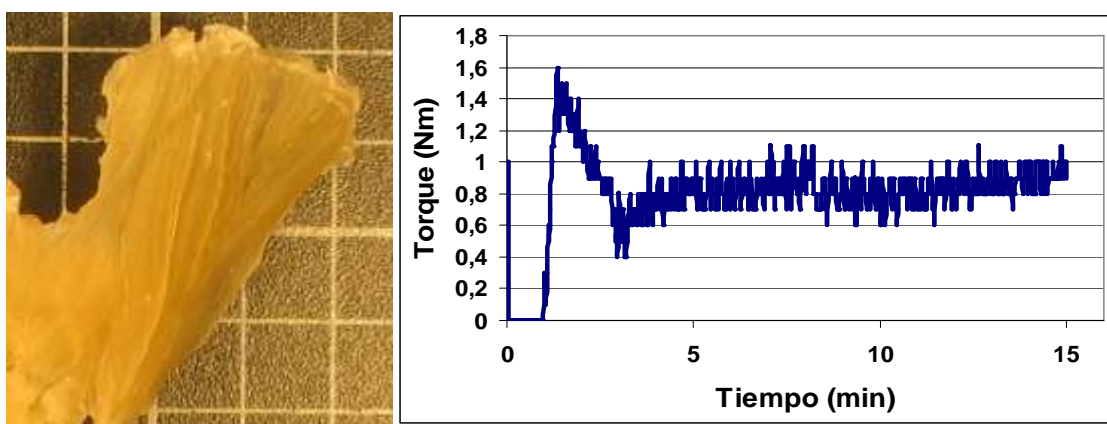
**Tabla 3.41. Composición de la mezcla denominada TPS 21.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	68
Agua destilada	10
Glicerina	20
Ácido esteárico	1
Aceite de cacahuete	1

**Tabla 3.42. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 21.**

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.22 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS 21, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. En esta ocasión se volvieron a mezclar todos los constituyentes a la vez excepto el ácido esteárico y el aceite de cacahuete, que se añadieron pasados 3 minutos. El termoplástico fabricado se ha adherido a las paredes. Es flexible y de color blanquecino. La Figura 3.22 (Dcha.) muestra como varía el par de torsión durante el proceso de mezcla, el cual parece estabilizarse en 0.9 Nm a partir de los 5 minutos.



**Figura 3.22 Izq.) Fotografía de TPS21. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS21.**

### 3.2.22 Mezcla TPS 22.

La Tabla 3.43 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.44 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS22.

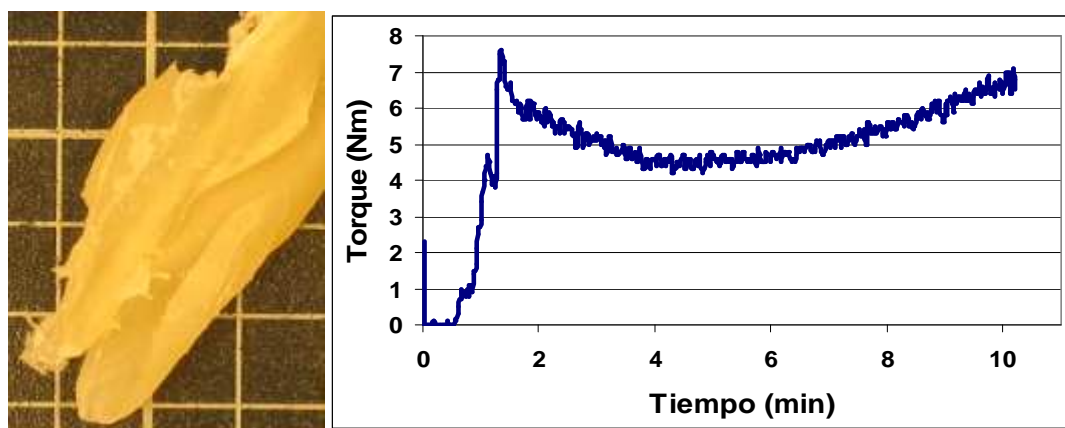
**Tabla 3.43. Composición de la mezcla denominada TPS 22.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Agua destilada	10
Glicerina	10
Polivinilo de alcohol	10

**Tabla 3.44. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 22.**

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	10 min

En la Figura 3.23 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS 22, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Llama la atención su elevada dureza. Las muestras que tienen polivinilo de alcohol son más fáciles de extraer de la mezcladora. Mezcla muy homogénea. El experimento se detuvo transcurrido un tiempo de 12 minutos porque se observó un aumento del par de torsión progresivo que indicaba una posible degradación del material (Figura 3.23 (Dcha.)).



**Figura 3.23 Izq.) Fotografía de TPS22. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS22.**

### 3.2.23 Mezcla TPS 23.

La Tabla 3.45 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.46 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS23.

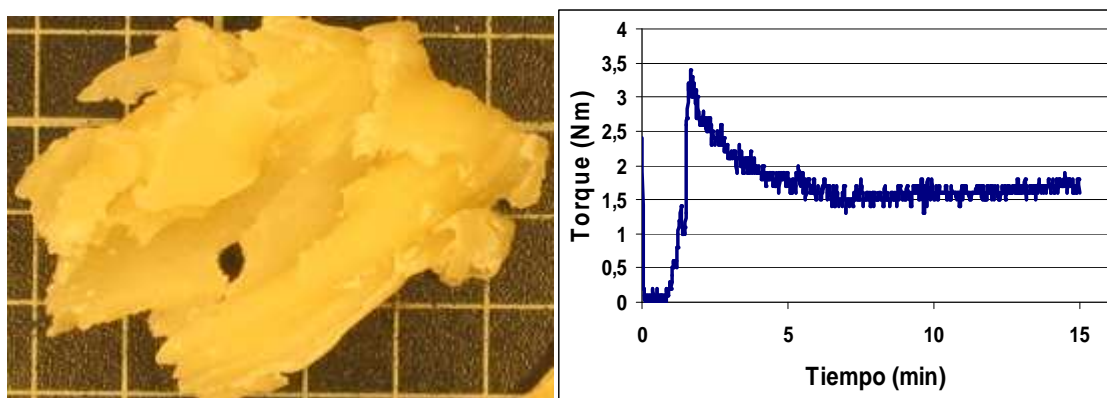
**Tabla 3.45. Composición de la mezcla denominada TPS 23.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Agua destilada	10
Glicerina	10
Polietilenglicol	10

**Tabla 3.46. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 23.**

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.24 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS 23, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. El TPS fabricado presenta una elevada dureza y fragilidad. El material recogido es de color blanco y totalmente opaco. Se ha desprendido de las paredes de la mezcladora sin ninguna dificultad. La Figura 3.24 (Dcha.) muestra como varía el par de torsión durante el proceso de mezcla, el cual parece estabilizarse en 1,6 Nm a partir de los 7 minutos.



**Figura 3.24 Izq.) Fotografía de TPS23. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS23.**

### 3.2.24 Mezcla TPS 24.

La Tabla 3.47 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.48 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS24.

Tabla 3.47. Composición de la mezcla denominada TPS 24.

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Agua destilada	10
Glicerina	10
Sorbitol	10

Tabla 3.48. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 24.

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.25 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS 24, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. El material es traslúcido y da la impresión de haber plastificado. Cuando se ha enfriado ha alcanzado una gran dureza. Su color es amarillento y presenta buena solubilidad en agua. El par de torsión de la mezcla parece estabilizarse a los 5 minutos con un valor de 1,6 Nm como refleja la Figura 3.25 (Dcha.).

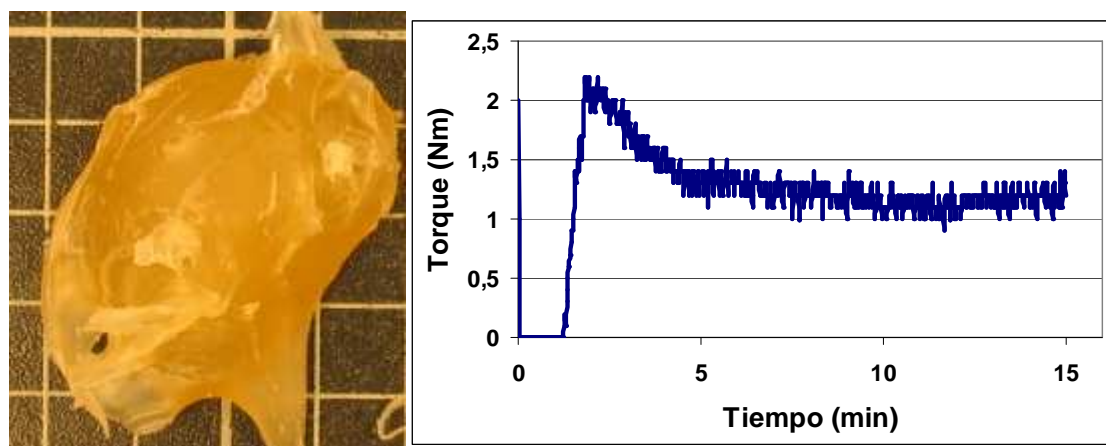


Figura 3.25 Izq.) Fotografía de TPS24. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS24.



### 3.2.25 Mezcla TPS 25.

La Tabla 3.49 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.50 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS25.

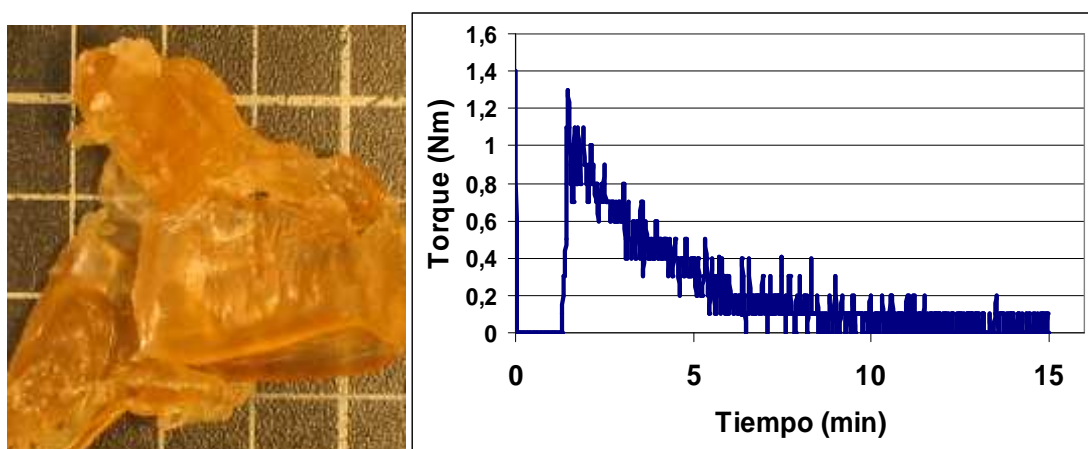
**Tabla 3.49. Composición de la mezcla denominada TPS 25.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Agua destilada	10
Glicerina	10
Urea	10

**Tabla 3.50. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 25.**

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.26 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS25, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Es de color amarillento pero transparente y muy elástico. Es bastante transparente y cuando se abrió la mezcladora una vez finalizado el proceso de mezcla daba la impresión de ser un fluido viscoso. Una vez que se ha enfriado el material se observa un ligero endurecimiento. Su solubilidad en agua es bastante elevada. La Figura 3.26 (Dcha.) muestra como el par de torsión de la mezcla parece fluctuar alrededor de los 0 Nm a partir de los 9 minutos indicado que la viscosidad del material es muy baja.



**Figura 3.26 Izq.) Fotografía de TPS25. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS25.**



### 3.2.26 Mezcla TPS 26.

La Tabla 3.51 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.52 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS26.

Tabla 3.51. Composición de la mezcla denominada TPS 26.

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Agua destilada	10
Glicerina	10
Polivinilo de alcohol	10

Tabla 3.52. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 26.

TEMPERATURA	120°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	6 min

En la Figura 3.27 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS26, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. El experimento se detuvo a los 6 minutos como consecuencia del incremento del torque observado en la Figura 3.27 (Dcha.) y el sonido constante de burbujeo dentro de la mezcladora. El material recogido es heterogéneo, se aprecia la existencia de una gran cantidad de gránulos del almidón de partida que no se han visto alterados. Es muy frágil y de gran dureza. Soluble en agua y de color blanco. Su aspecto refleja que el material ha sufrido degradación durante su procesado.

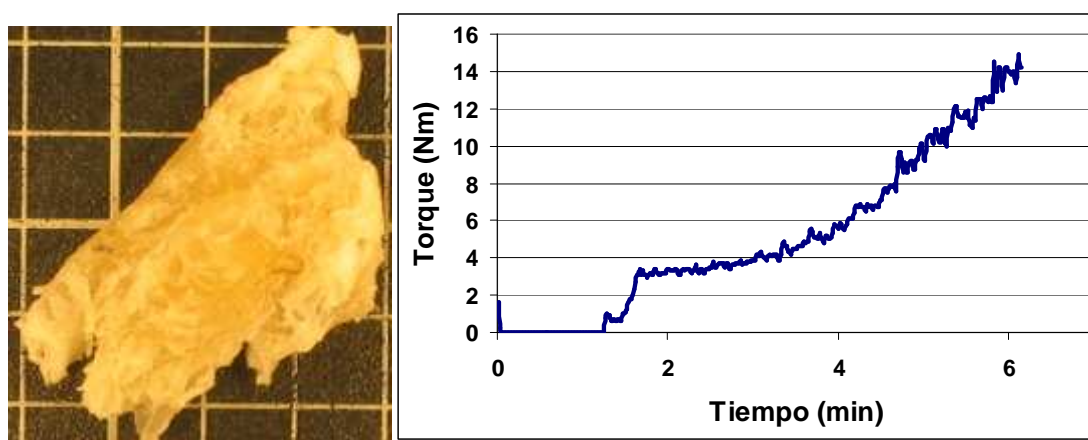


Figura 3.27 Izq.) Fotografía de TPS26. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS26.

### 3.2.27 Mezcla TPS 27.

La Tabla 3.53 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.54 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS27.

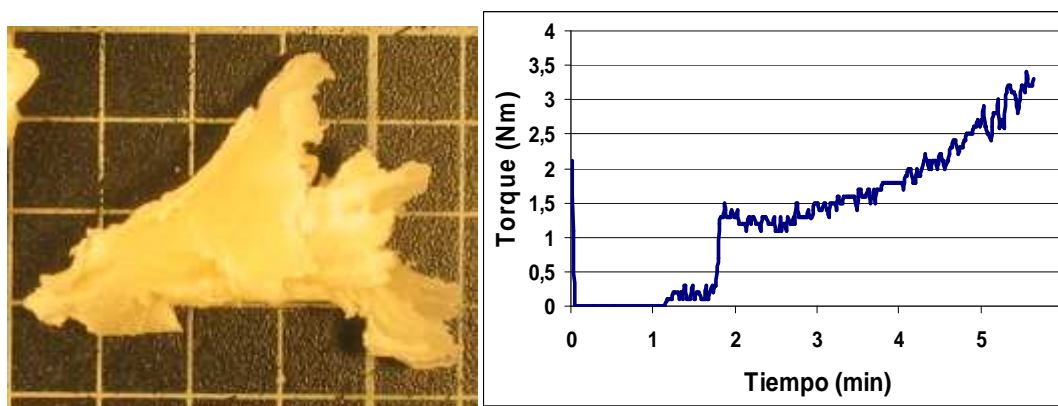
**Tabla 3.53. Composición de la mezcla denominada TPS 27.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Agua destilada	10
Glicerina	10
Polietilenglicol	10

**Tabla 3.54. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 27:**

TEMPERATURA	120°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	5,5 min

En la Figura 3.28 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS28, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Se optó por parar el experimento antes de tiempo por considerar que se estaba degradando la mezcla en el interior de la mezcladora. La duración total fue de 5 minutos y medio. La posible degradación queda reflejada en el aumento del par, el cual se puede observar en la Figura 3.28 (Dcha.). El material fabricado no se ha adherido a las paredes de la mezcladora por lo que se ha extraído fácilmente. Es opaco y de color blanco.



**Figura 3.28 Izq.) Fotografía de TPS27. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS27.**

### 3.2.28 Mezcla TPS 28.

La Tabla 3.55 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.56 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS1.

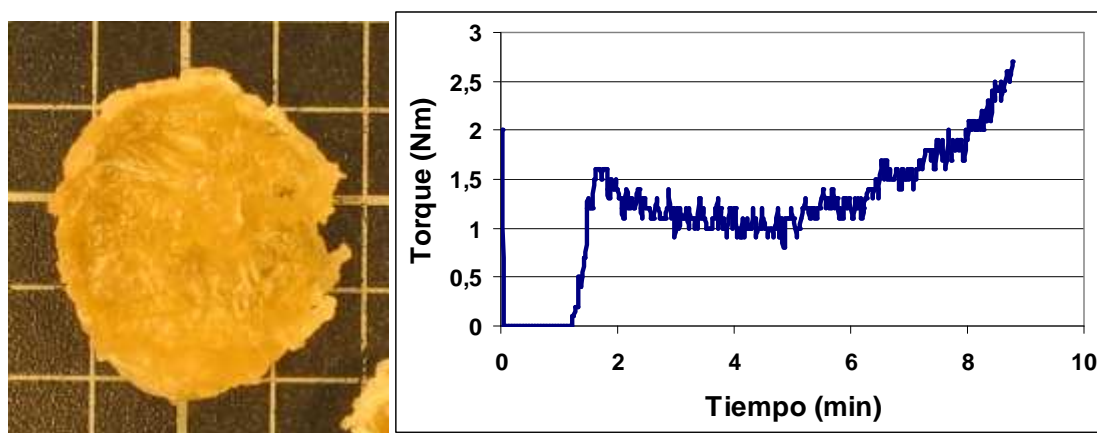
**Tabla 3.55. Composición de la mezcla denominada TPS 28.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Agua destilada	10
Glicerina	10
Sorbitol	10

**Tabla 3.56. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 28.**

TEMPERATURA	120°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	9 min

En la Figura 3.29 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS28, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Se pueden apreciar gran cantidad de gránulos del almidón de partida que no se han visto alterados. La muestra es de color blanco a causa de la existencia de estos mismos gránulos. Muy frágil y se puede observar también una clara degradación del almidón producida por la temperatura. En la Figura 3.29 (Dcha.) se observa como se detuvo el experimento a los 8 minutos por el aumento continuado del par de torsión, este fenómeno implica indicios de degradación.



**Figura 3.29 Izq.) Fotografía de TPS28. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS28.**

### 3.2.29 Mezcla TPS 29.

La Tabla 3.57 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.58 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS29.

Tabla 3.57. Composición de la mezcla denominada TPS 29.

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Agua destilada	10
Glicerina	10
Urea	10

Tabla 3.58. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 29.

TEMPERATURA	120°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.30 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS 29, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Muy homogéneo y transparente, aunque posee un color ámbar oscuro. En el interior de la muestra se aprecian burbujas de aire, posiblemente porque la mezcla estuvo hirviendo dentro de la mezcladora. Soluble en agua, se adhiere a las paredes haciendo complicando la tarea de extraer el material del interior del equipo. Gran dureza cuando se enfría. La Figura 3.30 (Dcha.) muestra como varía el par de torsión durante el proceso de mezcla, el cual no llega a estabilizarse completamente pero nunca aumenta de forma exagerada.

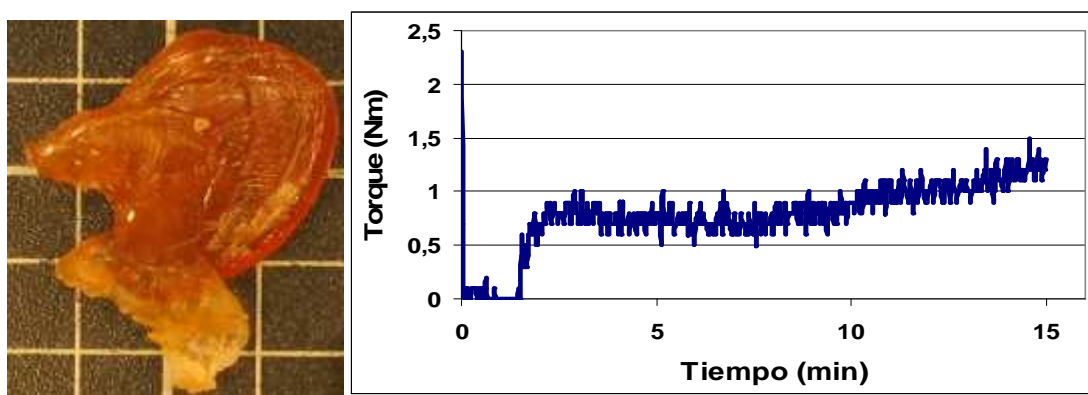


Figura 3.30 Izq.) Fotografía de TPS29. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS29.

### 3.2.30 Mezcla TPS 30.

La Tabla 3.59 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.60 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS30.

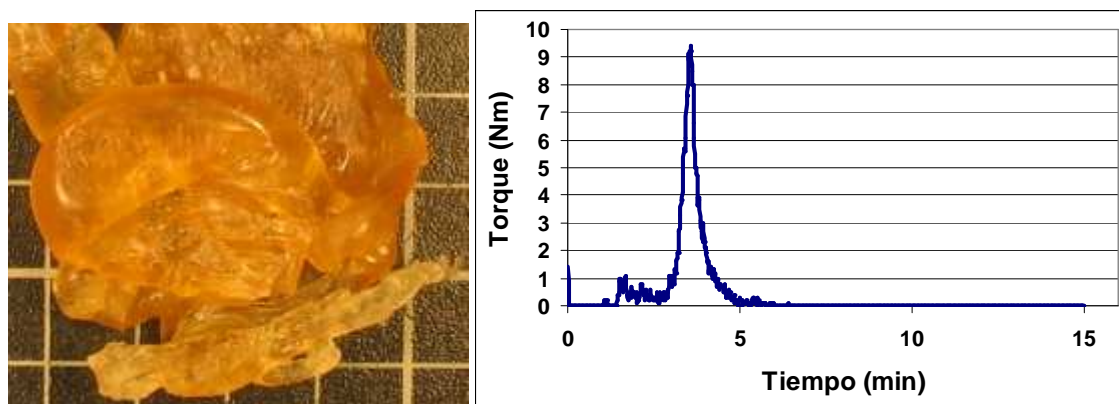
**Tabla 3.59. Composición de la mezcla denominada TPS 30.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Agua destilada	10
Urea	20

**Tabla 3.60. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 30:**

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.31 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS30, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Existen coágulos de almidón sin mezclar. La mezcladora se abrió en un par de ocasiones para observar si la mezcla estaba degradándose por la aparición de picos en la gráfica del torque y su valor tan próximo a 0 Nm. Una vez abierto se comprobó que el proceso de mezcla transcurría con normalidad y se continuó hasta los 15 minutos, como se observa en la Figura 3.31 (Dcha.). La muestra parece que ha plastificado, es transparente y ligeramente amarilla. Soluble en agua. La viscosidad del material es muy baja como ya se había observado en otras mezclas preparadas utilizando urea como plastificante.



**Figura 3.31 Izq.) Fotografía de TPS30. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS30.**

### 3.2.31 Mezcla TPS 31.

La Tabla 3.61 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.62 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS31.

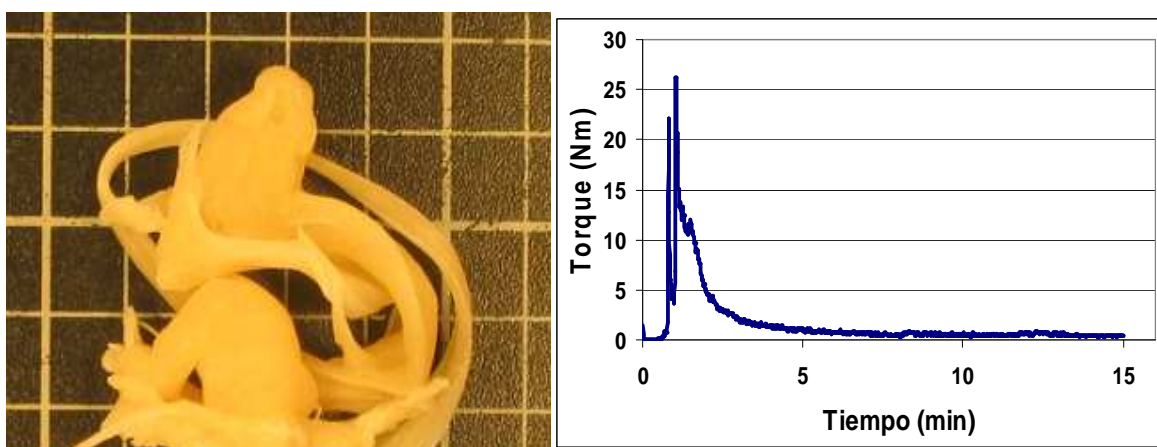
**Tabla 3.61. Composición de la mezcla denominada TPS 31.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Urea	30

**Tabla 3.62. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 31:**

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.32 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS31, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Se han producido picos en la grafica del torque, durante el mezclado, y se actuó como en el experimento anterior. Llama la atención el color blanco de la mezcla, la cual fluye significativamente al abrir la mezcladora. El material es soluble en agua y presenta una gran dureza cuando se enfría. La muestra recogida parece mostrar tras un examen visual una elevada homogeneidad. El par de torsión de la mezcla parece estabilizarse en 0,5 Nm como se observa en la Figura 3.32 (Dcha.). Del mismo modo que en el caso anterior, para tiempos cortos de mezclado el material presenta una elevada viscosidad pero una vez combinados los constituyentes la mezcla se hace muy fluida y el par de torsión cae prácticamente a cero.



**Figura 3.32 Izq.) Fotografía de TPS31. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS31.**



### 3.2.32 Mezcla TPS 32.

La Tabla 3.63 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.64 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS32.

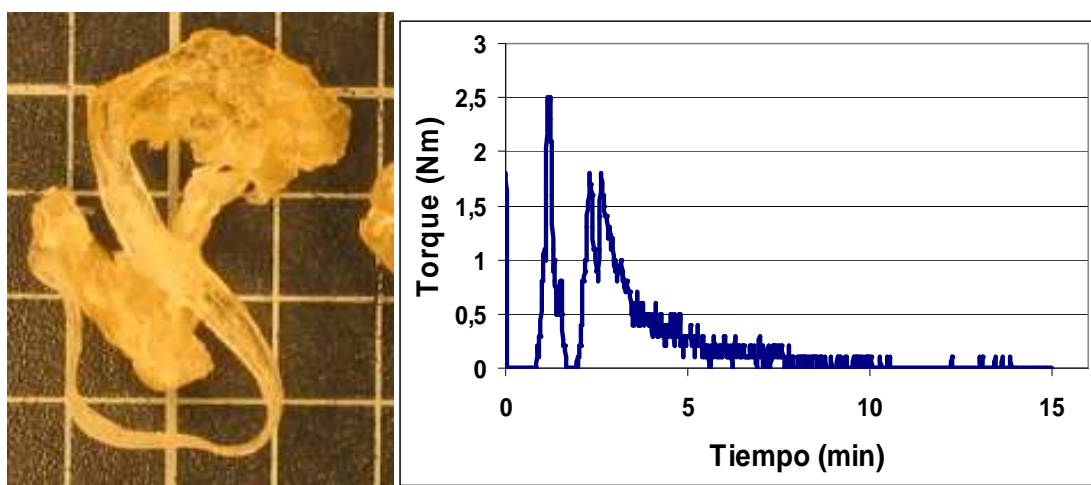
**Tabla 3.63. Composición de la mezcla denominada TPS 32.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Agua destilada	5
Urea	25

**Tabla 3.64. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 32.**

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.33 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS31, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Muy similar como es lógico a la muestra TPS30 por presentar una composición muy parecida y los mismos parámetros de procesado. Es material obtenido es muy elástico, se deforma y vuelve a su posición original. Existen coágulos de almidón sin mezclar. Soluble en agua. Al observar la Figura 3.33 (Dcha.), se puede comprobar que la evolución del par de torsión de la mezcla es muy similar al de las mezclas TPS30 y TPS31 estabilizándose en 0 Nm transcurrido un cierto tiempo de mezclado.



**Figura 3.33 Izq.) Fotografía de TPS32. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo TPS32.**

### 3.2.33 Mezcla TPS 33.

La Tabla 3.65 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.66 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS33.

Tabla 3.65. Composición de la mezcla denominada TPS 33.

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	80
Urea	20

Tabla 3.66. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 33.

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.34 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS33, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Presenta un color amarillento opaco y se ha observado que adquiere una gran dureza después de ser enfriado. Su apariencia visual es muy homogénea. Se ha comprobado que es soluble en agua. El par de torsión de la mezcla parece estabilizarse una vez transcurridos 8 minutos de mezclado alrededor de un valor de aproximadamente 2 Nm como puede apreciarse en la Figura 3.34 (Dcha.). Se puede comprobar si se comparan las muestras TPS31 y TPS33 que una reducción del contenido de urea en el material desde el 30% al 20% en peso provoca un ligero aumento del par de torsión.

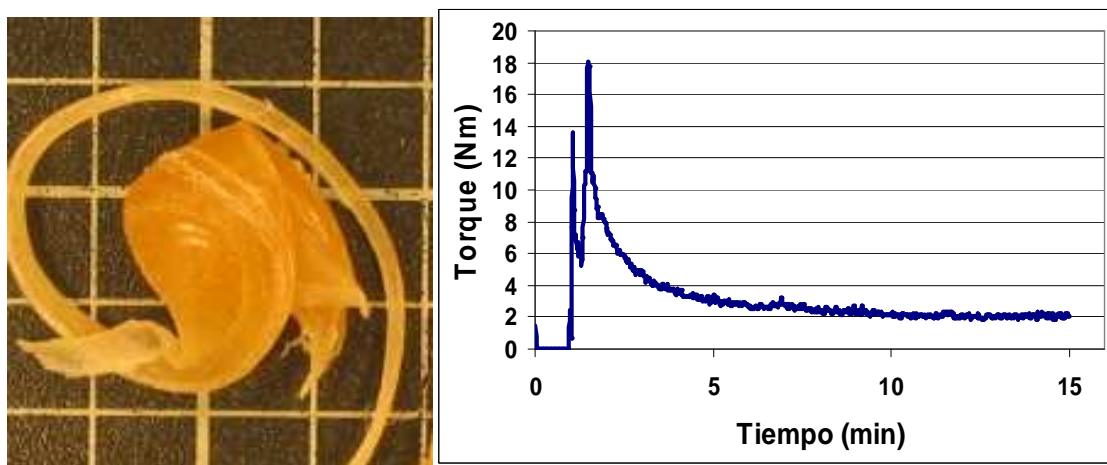


Figura 3.34 Izq.) Fotografía de TPS33. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS33.



### 3.2.34 Mezcla TPS 34.

La Tabla 3.67 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.68 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS34.

Tabla 3.67. Composición de la mezcla denominada TPS 34.

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	60
Urea	40

Tabla 3.68. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 34.

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.35 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS34, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. La muestra es de color blanca y visualmente presenta una apariencia muy homogénea. También se ha observado que el material fluye y se escapa entre las paredes de la cámara de la mezcladora. Cuando se enfría la muestra adquiere una gran dureza. Además, se ha podido comprobar que el material fabricado es soluble en agua. La mezcla parece estabilizarse a los 5 minutos con un valor de 0 Nm como refleja la Figura 3.35 (Dcha.). En comparación con el resto de mezclas fabricadas únicamente a partir de almidón y urea (TPS31 y TPS33), la muestra TPS34 es la que presenta una proporción más elevada de plastificante lo que provoca una reducción de su par de torsión.

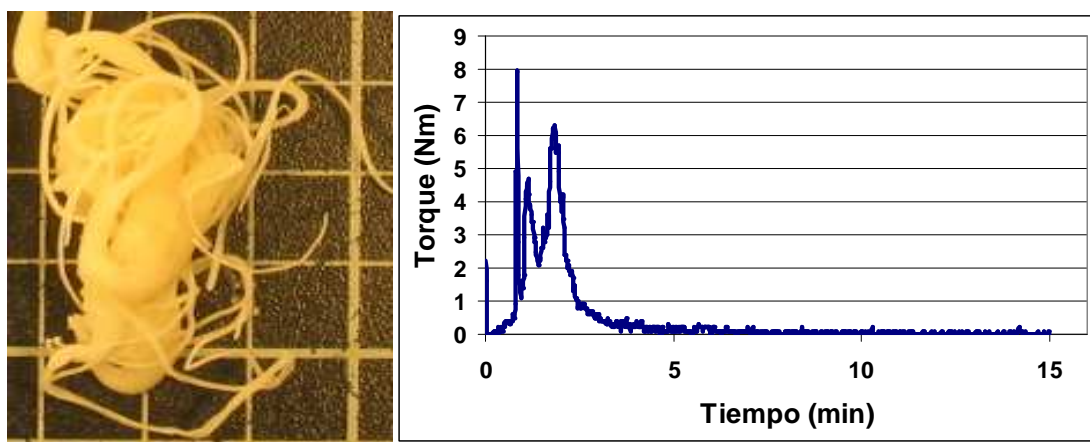


Figura 3.35 Izq.) Fotografía de TPS34. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS34.

### 3.2.35 Mezcla TPS 35.

La Tabla 3.69 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.70 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS35.

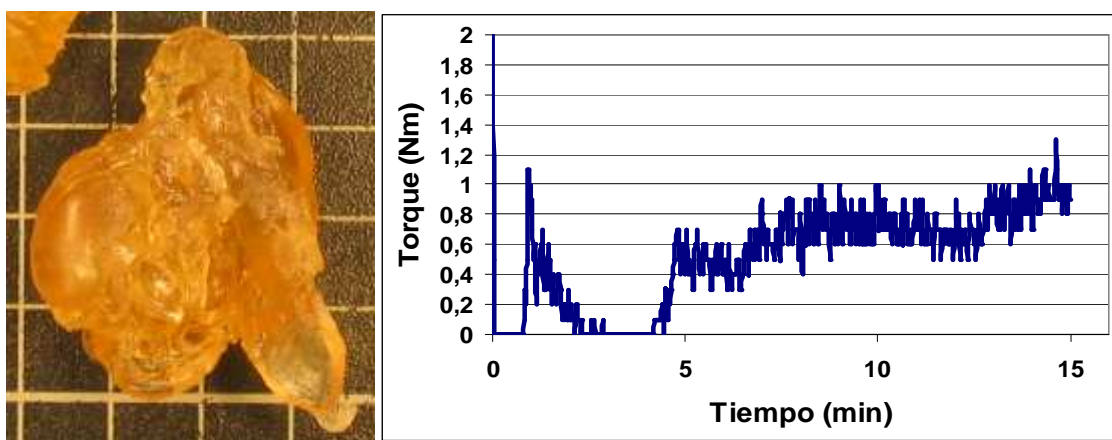
**Tabla 3.69. Composición de la mezcla denominada TPS 35.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	60
Agua destilada	10
Glicerina	15
Urea	15

**Tabla 3.70. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 35.**

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En la Figura 3.36 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS35, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Se ha podido comprobar que el material muestra una elevada dificultad de extracción porque es muy pegajoso y se adhiere a la espátula y a los rotores. Tras la inspección visual del material parece que éste ha plastificado haciéndose transparente y adquiriendo un color ligeramente amarillo. La muestra es soluble en agua y una vez enfriado presenta una elevada elasticidad. El par de torsión de la mezcla no ha llegado a estabilizarse completamente (Figura 3.36 (Dcha.)) aunque fluctúa entre 0,6 y 1 Nm.



**Figura 3.36 Izq.) Fotografía de TPS35. Dcha.) Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS35.**

### 3.2.36 Mezcla TPS 36.

La Tabla 3.71 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) y la Tabla 3.72 las condiciones de procesado de la muestra denominada TPS36.

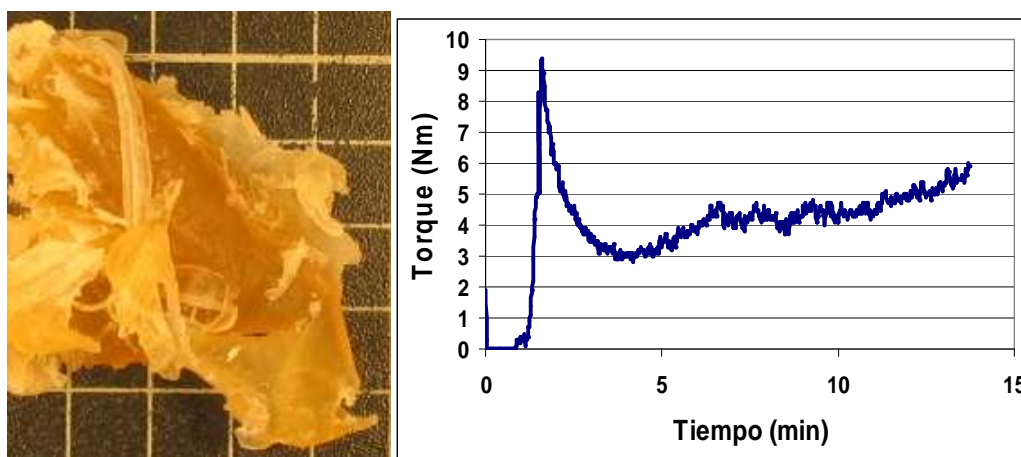
**Tabla 3.71. Composición de la mezcla denominada TPS 36.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	80
Agua destilada	10
Glicerina	5
Urea	5

**Tabla 3.72. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS 36.**

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	13 min

En la Figura 3.37 (Izq.) se puede observar la fotografía del material denominado TPS36, obtenido utilizando las condiciones antes descritas. Se enfrió muy rápido en la mezcladora una vez terminado el experimento y su extracción fue muy laboriosa debido a que una vez frío el material adquiere una gran dureza. Se pueden apreciar la existencia de coágulos de almidón sin mezclar. El examen visual muestra que el material es traslúcido, de color amarillento y soluble en agua. El aumento del par de torsión provocó que se detuviera el proceso de mezclado antes de tiempo como muestra la Figura 3.37 (Dcha.) en donde se puede comprobar que está comenzando la degradación del material.



**Figura 3.37 Izq.) Fotografía de TPS36. Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS36.**

### 3.3 Determinación de la calidad de las muestras TPS.

Como se explicó en el Apartado 2.2.4 del procedimiento experimental, la determinación de la calidad de los TPS se ha llevado a cabo determinando mediante el Método Anderson los índices de absorción (WAI) y de solubilidad (WSI) de las muestras fabricadas, cuyos valores se muestran en la Tabla 3.73. Los datos mostrados se han obtenido calculando el valor medio de tres medidas. En los apéndices WAI y WSI que se muestran al final del documento se presentan con más detalle todas las medidas de los índices WAI y WSI con su correspondiente media y las desviaciones típicas obtenidas. Como puede apreciarse en la tabla, los materiales procesados presentan valores diferentes de ambos índices en función de su composición y de los parámetros de procesado que se han utilizado para su fabricación. Este hecho indica que dependiendo de las condiciones seleccionadas las propiedades del producto final van a variar notablemente, como se va a discutir en el próximo capítulo.

**Tabla 3.73. Índices de WAI y WSI.**

<b>TPS</b>	<b>WAI</b>	<b>WSI</b>	<b>TPS</b>	<b>WAI</b>	<b>WSI</b>
<b>1</b>	2,33	1,50	<b>19</b>	2,03	17,07
<b>2</b>	3,25	5,19	<b>20</b>	1,92	23,04
<b>3</b>	1,99	37,20	<b>21</b>	3,03	7,71
<b>4</b>	3,61	10,81	<b>22</b>	3,59	25,19
<b>5</b>	3,42	4,37	<b>23</b>	2,90	22,04
<b>6</b>	2,94	17,24	<b>24</b>	2,88	17,76
<b>7</b>	2,81	5,42	<b>25</b>	2,93	6,26
<b>8</b>	3,19	16,37	<b>26</b>	2,84	46,09
<b>9</b>	1,90	9,76	<b>27</b>	3,24	34,71
<b>10</b>	3,02	4,56	<b>28</b>	3,54	23,92
<b>11</b>	3,75	20,27	<b>29</b>	4,09	24,72
<b>12</b>	2,51	42,32	<b>30</b>	3,89	23,52
<b>13</b>	3,18	33,61	<b>31</b>	1,95	49,22
<b>14</b>	2,94	10,96	<b>32</b>	3,34	45,63
<b>15</b>	3,55	15,67	<b>33</b>	3,20	33,48
<b>16</b>	2,75	11,16	<b>34</b>	0,23	77,78
<b>17</b>	2,48	16,20	<b>35</b>	3,13	9,09
<b>18</b>	2,90	28,16	<b>36</b>	3,96	11,31

### 3.4 Estudio térmico de los materiales procesados.

Los análisis termogravimétricos (TGA) y análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de algunos de los almidones termoplásticos obtenidos, serán presentados junto a su discusión en el Apartado 4.3.

### 3.5 Moldeo por Inyección.

En base a los valores de los índices WAI y WSI calculados y de la apariencia física de los distintos materiales fabricados se ha seleccionado la muestra TPS35 para llevar a cabo el proceso de moldeo por inyección.

Durante el proceso de inyección han surgido problemas debido a la fuerte adherencia entre el almidón termoplástico y las paredes del molde. De este modo, cuando se procedía a la expulsión de la pieza inyectada, ésta se quedaba pegada a las caras internas del molde lo que provocó que las piezas resultantes perdieran su morfología. Además, debido a las fuertes tensiones que soporta el material durante la extracción del molde las piezas presentan grietas en la parte más estrecha (parte central Figura 2.17) y burbujas de aire en diferentes puntos. Aunque se modificaron todos los parámetros que afectan al proceso de inyección, no se consiguieron solucionar dichos problemas siendo imposible obtener una pieza libre de defectos a partir del material seleccionado.

Estos hechos han impedido continuar con la caracterización de los diferentes termoplásticos que se habían seleccionado para ser inyectados por considerarse que eran los que, en base a los índices WAI y WSI, presentaban las mejores propiedades para su futura comercialización.

El ensayo que se deseaba llevar a cabo para determinar las propiedades mecánicas del material era un ensayo de tracción. Este ensayo no ha sido realizado por los problemas anteriormente expuestos ya que se piensa que es preciso mejorar el procesado del material antes de pasar a la etapa de caracterización.

# Capítulo 4

## Discusión de resultados

## Capítulo 4. Discusión de resultados

### 4.1 Examen visual de las muestras TPS.

En este apartado se presenta el examen visual de las tres muestras que presentan mejores propiedades de entre todas las fabricadas en este proyecto.

#### 4.1.1 Características visuales y estudio preliminar de la muestra TPS35.

Esta muestra ha sido fabricada a partir de almidón, agua, glicerina y urea como plastificantes y ha sido seleccionada por poseer la mejor apariencia física como se observa en la Figura 4.1.



Figura 4.1 Fotografía de TP35.

La Tabla 4.1 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) utilizada y la Tabla 4.2 las condiciones de procesado para fabricar la mezcla TPS35:

Tabla 4.1. Composición de la mezcla denominada TPS35.

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	60
Glicerina	15
Agua destilada	10
Urea	15

Tabla 4.2. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS35.

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

Como puede observarse en la figura, su aspecto es muy homogéneo y además se ha podido comprobar que el material posee una mayor flexibilidad y transparencia que el resto. No se observan síntomas de degradación producidos por la temperatura. Fue también de las más difíciles de extraer de la mezcladora debido a su alta adherencia en las paredes de la máquina.

A diferencia que con el resto de muestras fabricadas, se ha podido observar que es posible volver a fundir el material tras su fabricación colocándolo sobre un elemento calefactor a 100°C. Dicho proceso de refundición sólo se consigue instantes después de ser procesado. Si por el contrario la muestra es guardada durante varios días y a continuación es sometida a temperaturas superiores a los 100°C se observa que el material es incapaz de volver a fundir. Es posible que este hecho sea consecuencia de la degradación del termoplástico por la pérdida de agua a través de la evaporación de ésta a temperatura ambiente, lo que provoca un cambio en la estructura del material.

La capacidad de un material polimérico de fundir y solidificar con los cambios de temperatura es la que define su comportamiento termoplástico. Teniendo este hecho en cuenta, se puede decir que la muestra TPS35 es la que presentaría de entre todos los materiales fabricados un comportamiento más parecido al de un polímero termoplástico.

### 4.1.2 Características visuales y estudio preliminar de las muestras TPS2 y TPS4.

Estas dos muestras han sido preparadas utilizando la misma composición pero difieren en la temperatura de procesamiento que se ha utilizado para su fabricación. La apariencia de ambas muestras es muy similar, como se aprecia en la Figura 4.2. Siendo más flexible la TPS4.

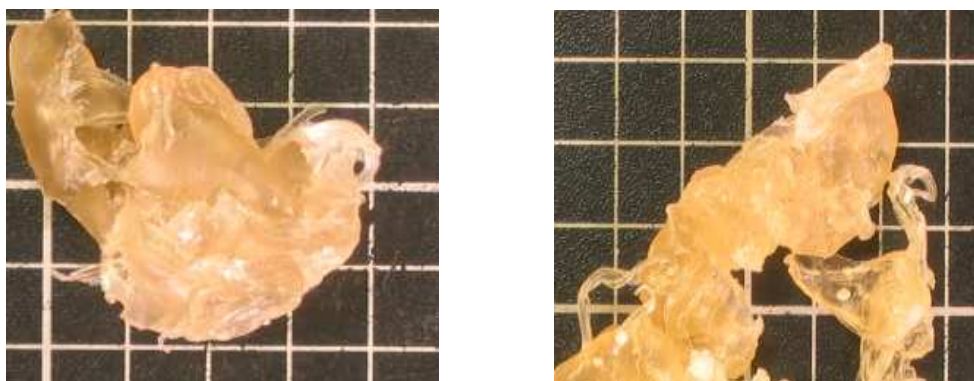


Figura 4.2. Izq.) Fotografía de TPS2. Dcha.) Fotografía de TPS4.



La Tabla 4.3 muestra la composición (% en peso de cada constituyente) utilizada para la muestra TPS2 y TPS4.

**Tabla 4.3. Composición de la mezcla denominada TPS2 y TPS4.**

<b>CONSTITUYENTE</b>	<b>% EN PESO</b>
Almidón	70
Glicerina	20
Agua destilada	10

La Tabla 4.4 muestra las condiciones de procesado para fabricar la mezcla TPS2 y la Tabla 4.5 para fabricar la mezcla TPS4.

**Tabla 4.4. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS2.**

<b>TEMPERATURA</b>	100°C
<b>VELOCIDAD GIRO ROTORES</b>	50 rpm
<b>TIEMPO DE MEZCLA</b>	15 min

**Tabla 4.5. Condiciones de procesado para fabricar la muestra TPS4.**

<b>TEMPERATURA</b>	120°C
<b>VELOCIDAD GIRO ROTORES</b>	50 rpm
<b>TIEMPO DE MEZCLA</b>	15 min

Ambos materiales presentan un color amarillento y son ligeramente transparentes. Una vez recogidas las muestras, se volvieron a introducir en la mezcladora utilizando los mismos parámetros de procesado que se habían utilizado durante su fabricación para observar si presentaban un comportamiento termoplástico y era posible volver a fundirlas. Los resultados finales fueron idénticos para ambas, sufriendo una alta degradación como consecuencia de la pérdida de agua. Por este motivo se intentó suministrar agua de nuevo externamente pero no se consiguió que el material volviera a presentar un comportamiento plástico. Este hecho hace pensar que una vez que se produce la degradación del material al ser sometido a una cierta temperatura, ésta ocurre de manera irreversible.

Aunque las tres muestras estudiadas (TPS35, TPS2 y TPS4) presentan la apariencia de un material plástico una vez fabricadas, se ha podido observar que según pasa el tiempo desde el momento de su preparación se van endureciendo a la vez que pierden su flexibilidad. Este hecho es consecuencia de la salida de las moléculas de agua de la estructura del material lo que provoca que los

materiales no posean carácter termoplástico ya que es imposible volver a fundirlos una vez que han sido fabricados y ha transcurrido un cierto tiempo.

Es bastante probable que si la fabricación de estos materiales pudiera realizarse mediante un proceso continuo de mezclado e inyección se mejorarían las propiedades finales de los diferentes productos obtenidos.

## 4.2 Determinación de la calidad de las muestras TPS.

Como se ha explicado anteriormente en el Apartado 2.4.4 la calidad de los materiales fabricados se ha determinado a través del Método Anderson. La Figura 4.3 presenta los valores calculados de los índices de absorción de agua (WAI) y de disolución en agua (WSI) de todos los materiales TPS fabricados.

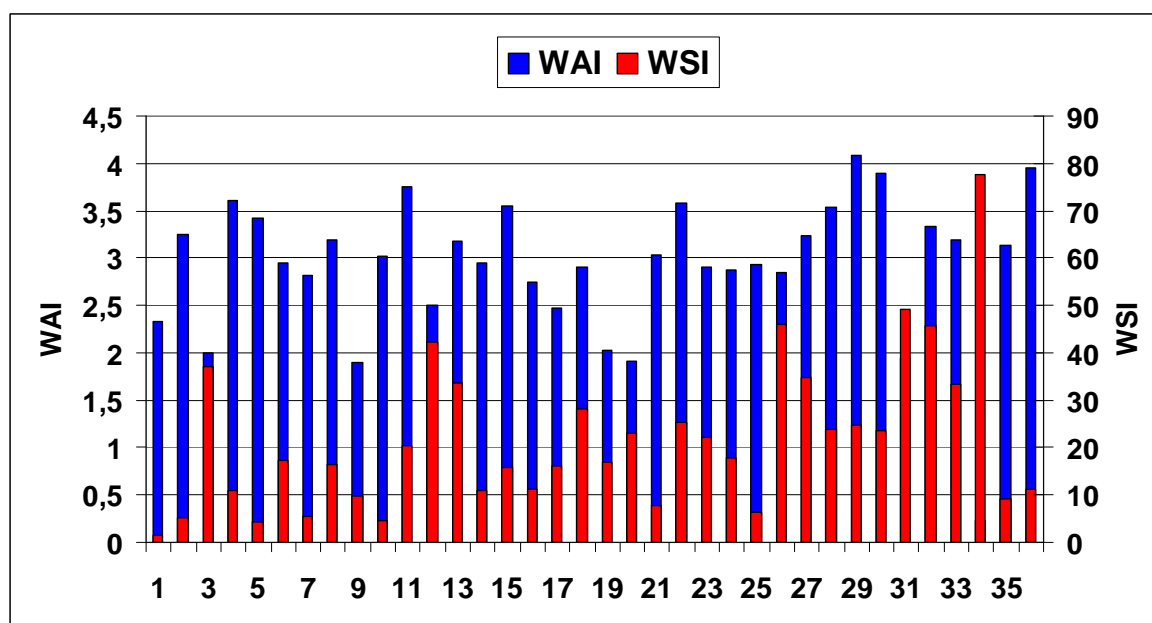


Figura 4.3. Índices WAI y WSI de las muestras TPS fabricadas.

Según este método la calidad de un polímero termoplástico aumenta cuando el material presenta un alto índice de absorción de agua (WAI) y un bajo índice de solubilidad en agua (WSI) como viene representado en la Expresión 4.1.

$$\boxed{\uparrow WAI \quad \text{con} \quad \downarrow WSI \quad \Rightarrow \quad \uparrow TPS}$$

Expresión 4.1

A continuación se expone la información que se puede obtener de ambos índices:

Un índice bajo de disolución (WSI) refleja un bajo nivel de degradación del termoplástico procesado. Este bajo nivel de degradación permite una óptima gelatinización del almidón durante el proceso de mezclado. Para lograr un

termoplástico sin síntomas de degradación es indispensable programar adecuadamente la temperatura y la velocidad de los rotores de la mezcladora<sup>56</sup>.

Un alto grado de gelatinización propicia la fragmentación de los gránulos de almidón por el desenrollado de las dobles hélices de la amilosa y la amilopectina. Los plastificantes tienen la función de evitar de nuevo el entrecruzamiento una vez que ha cesado el aporte de energía, la cual puede ser suministrada en forma de calor o a través de cizallamiento. Un índice WAI elevado indica una fusión elevada entre los plastificantes y el almidón, dotando a la mezcla de una alta homogeneidad y óptimas propiedades tanto mecánicas como morfológicas. Un nivel bajo de WAI puede ser propiciado por la incompatibilidad entre el almidón y los plastificantes<sup>57</sup>.

De todas las muestras fabricadas se pueden destacar nueve TPS que según el Método Anderson muestran una calidad superior al resto. Estas nueve muestras de TPS se pueden agrupar a su vez en dos conjuntos distintos como se explicará a continuación. Como se puede observar, los resultados más interesantes se han obtenido combinando agua, glicerina y urea como plastificantes.

Esto no significa que con los demás plastificantes utilizados no se puedan fabricar termoplásticos, simplemente no se han encontrado los porcentajes en peso y los parámetros de procesado adecuados para conseguir fabricar materiales TPS con buenas propiedades.

### **4.2.1 Primer grupo: Muestras TPS2, TPS4, TPS5, TPS7, TPS10 y TPS21.**

Estos materiales han sido fabricados con contenidos similares de almidón, glicerina y agua. Los parámetros de procesado de cada muestra se presentan en la Tabla 4.6.

A la muestra TPS21 se le añadió además un 1% de aceite de cacahuete y un 1% de ácido esteárico respectivamente.

Tabla 4.6 Composición de las muestras TPS2, TPS4, TPS5, TPS7, TPS10 y TPS21.

TPS	Almidón	Glicerina	Agua	T	Tiempo	Velocidad rotores
2	70	20	10	100 °C	15 min	50 rpm
4	70	20	10	120 °C	6,2 min	50 rpm
5	70	20	10	100 °C	15 min	100 rpm
7	70	30	0	100 °C	15 min	100 rpm
10	70	25	5	100 °C	15 min	100 rpm
21	68	20	10	100 °C	15 min	100 rpm

En la siguiente Tabla 4.7 se reflejan los índices WAI y WSI correspondientes para las muestras que componen el primer grupo.

Tabla 4.7. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS2, TPS4, TPS5, TPS7, TPS10 y TPS21.

TPS	WAI	WSI
2	3,25	5,19
4	3,61	10,81
5	3,42	4,37
7	2,81	5,42
10	3,02	4,56
21	3,03	7,71

De todas las muestras de este grupo, la que presenta unos valores más óptimos según el Método Anderson, sintetizada en la Expresión 4.1, es la muestra TPS5. La composición de esta mezcla y sus parámetros de procesado vienen recogidos en la Tabla 4.8. De este modo se puede decir que ésta es la composición y las condiciones de procesado óptimas dentro del primer grupo en base a los resultados obtenidos de los índices WAI y WSI.

Tablas 4.8. Composición y parámetros de procesado de la muestra TPS5.

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Glicerina	20
Agua destilada	10

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

#### 4.2.2 Segundo grupo: Muestras TPS25, TPS35 y TPS36.

Los materiales de este grupo han sido fabricados incorporando, además de la glicerina y el agua, urea como plastificante como se muestra en la Tabla 4.9. Los parámetros de procesado utilizados para la fabricación de las tres muestras son idénticos (100°C, 100 rpm y 15 minutos de duración del experimento). Las composiciones en peso difieren ligeramente entre las tres mezclas como se ve a continuación.

Tabla 4.9. Composición de las muestras TPS25, TPS35 y TPS36.

TPS	Almidón	Glicerina	Agua	Urea
25	70	10	10	10
35	60	10	15	15
36	80	10	5	5

En la Tabla 4.10 se muestran los índices WAI y WSI para las muestras antes mencionadas.

Tabla 4.10. Índices WAI y WSI de las muestras TPS25, TPS35 y TPS36.

TPS	WAI	WSI
25	2,93	6,26
35	3,13	9,09
36	3,96	11,31

De todas las muestras de este grupo la que presenta unas mejores características es la TPS25 cuya composición y parámetros de procesado vienen recogidos en la

Tabla 4.11. De este modo se puede concluir que estas son la composición y condiciones de procesado óptimas dentro del segundo grupo.

**Tablas 4.11. Composición y parámetros de procesado de la muestra TPS25.**

CONSTITUYENTE	% EN PESO
Almidón	70
Glicerina	10
Agua destilada	10
Urea	10

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

### 4.3 Dependencia de los índices WAI y WSI con la composición y los parámetros de procesado.

#### 4.3.1 Influencia de la temperatura sobre los índices WAI y WSI.

En este apartado se pretende determinar la influencia de la temperatura de procesado sobre la calidad del TPS mediante comparación de los índices WAI y WSI.

Para realizar este estudio se ha mantenido constante la composición de distintos grupos de mezclas y se ha variado paulatinamente la temperatura de procesado entre 50°C y 150°C. Se optó por no aumentar esta última temperatura porque se observa una degradación total del material procesado a 150°C.

##### 4.3.1.1 Muestras con agua y glicerol como plastificantes.

Como refleja la Tabla 4.12 las muestras estudiadas en este apartado poseen la misma composición, pero difieren en la temperatura de procesado.

Tabla 4.12. Índices WAI y WSI de las muestras TPS1, TPS2, TPS3 y TPS4.

TPS	WAI	WSI	T	% agua	% glicerina	% almidón
1	2,33	1,50	50 °C	10	20	70
2	3,24	5,19	100 °C	10	20	70
4	3,61	10,81	120 °C	10	20	70
3	1,99	37,20	150 °C	10	20	70

La Figura 4.4 presenta de forma gráfica los índices WAI y WSI de las muestras TPS1-TPS4. Se puede observar que un aumento de la temperatura de procesado por encima de 100-120°C provoca un acusado aumento del índice WSI que indica que se ha producido una mayor degradación del termoplástico durante su fabricación.

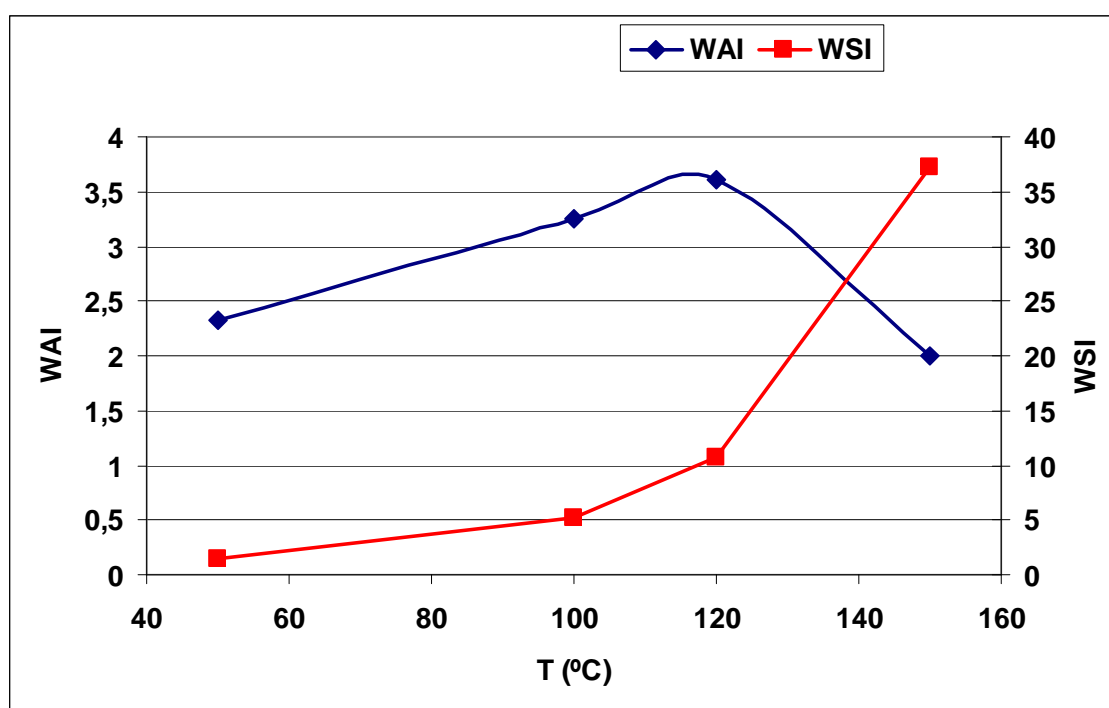


Figura 4.4. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS1, TPS2, TPS3 y TPS4.

A diferencia de este índice, el valor del índice WAI aumenta hasta una temperatura de 120°C y luego disminuye cuando se procesa a 150°C. A temperaturas de procesado superiores de la evaporación del agua (100°C), al añadir este constituyente se produce su evaporación parcial sin que se llegue a mezclar en su totalidad con el almidón. De esta forma disminuye el valor del índice WAI puesto que el proceso de gelatinización es deficiente por existir una menor proporción de plastificante como ha ocurrido al procesar la muestra TPS3.

El proceso de gelatinización también se ve perjudicado cuando el almidón se degrada por efecto de la temperatura. De este modo, el uso de una temperatura excesiva provoca la reducción del valor del índice WAI a causa de una peor plastificación unida a una mayor degradación del almidón como se puede observar en el material procesado a 150°C (TPS3).

La temperatura de gelatinización óptima de las mezclas fabricadas a partir de almidón con estos dos plastificantes (agua y glicerina), se encuentra por tanto en el intervalo entre 100 y 120°C. A temperaturas mayores se degrada el almidón y por el contrario, a temperaturas menores no se consigue plastificar el material (TPS1), puesto que los plastificantes no interactúan con el almidón correctamente.

En la Tabla 4.13 vienen recogidos los valores de los índices WAI y WSI junto con la composición de glicerina y almidón de las muestras TPS7, TPS14 y TPS12. Estos termoplásticos se procesaron sin la adición de agua y difieren únicamente en la temperatura utilizada para su fabricación.

**Tabla 4.13. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS7, TPS14 y TPS12.**

<b>TPS</b>	<b>WAI</b>	<b>WSI</b>	<b>T</b>	<b>% agua</b>	<b>% glicerina</b>	<b>% almidón</b>
<b>7</b>	2,81	5,42	100 °C	0	30	70
<b>14</b>	2,94	10,96	120 °C	0	30	70
<b>12</b>	2,51	42,31	150 °C	0	30	70

En la Figura 4.5, donde se muestran gráficamente los valores de WAI y WSI, se puede observar que los resultados siguen la misma tendencia que en el caso anterior, un aumento de la temperatura de procesado provoca un aumento del índice WSI indicando la degradación sufrida por el material. A su vez, el valor del índice WAI aumenta hasta una temperatura de 120°C y luego disminuye cuando la muestra se procesa a 150°C. Como se mencionó anteriormente, la disminución del valor del índice WAI se debe a que el almidón sufre una menor gelatinización durante su procesado. Al tratarse de glicerina, se desestima una posible evaporación del plastificante dentro de la mezcladora ya que su temperatura de ebullición (proporcionada por el fabricante) es de 230°C. Por esta razón, la menor gelatinización de la muestra TPS12 se debe a la intensa degradación que sufre el almidón a temperaturas por encima de 150°C.



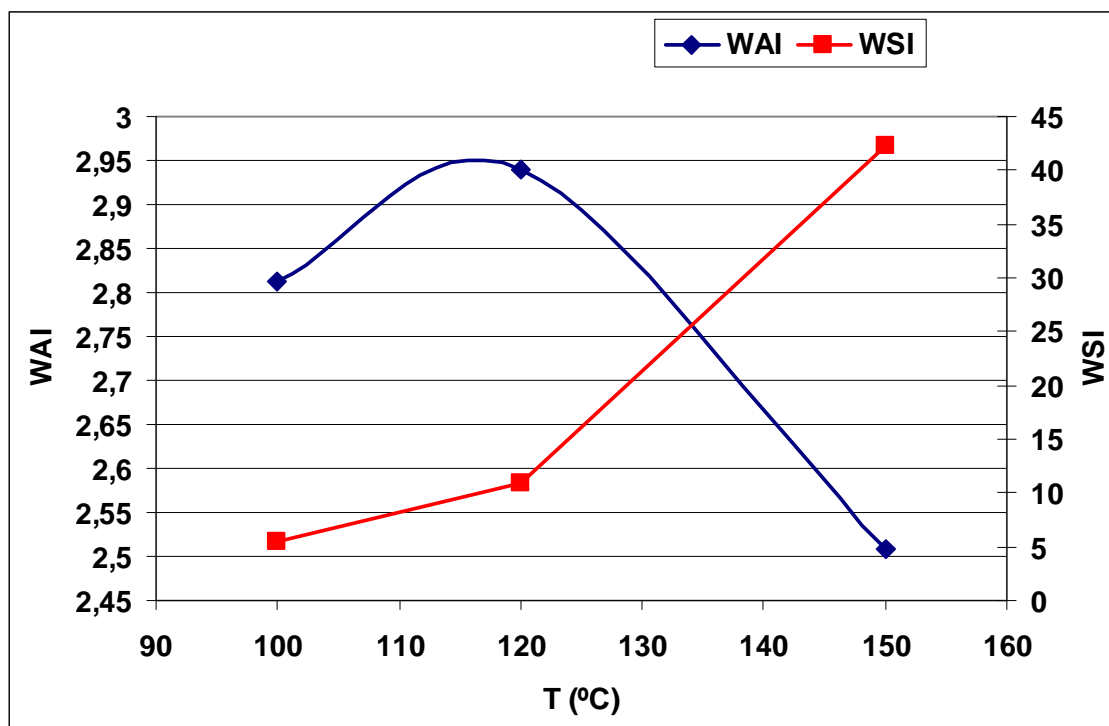


Figura 4.5. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS7, TPS14 y TPS12.

Como refleja la siguiente Tabla 4.14 y continuando con el estudio de la influencia de la temperatura en los índices de WAI y WSI, las muestras estudiadas a continuación poseen la misma composición de glicerina y almidón, pero difieren en la temperatura de procesado. De forma gráfica se puede observar en la Figura 4.6 los índices de WAI y WSI.

Tabla 4.14. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS8, TPS15 y TPS13.

TPS	WAI	WSI	T	% agua	% glicerina	% almidón
8	3,19	16,37	100 °C	0	20	80
15	3,55	15,67	120 °C	0	20	80
13	3,18	33,61	150 °C	0	20	80

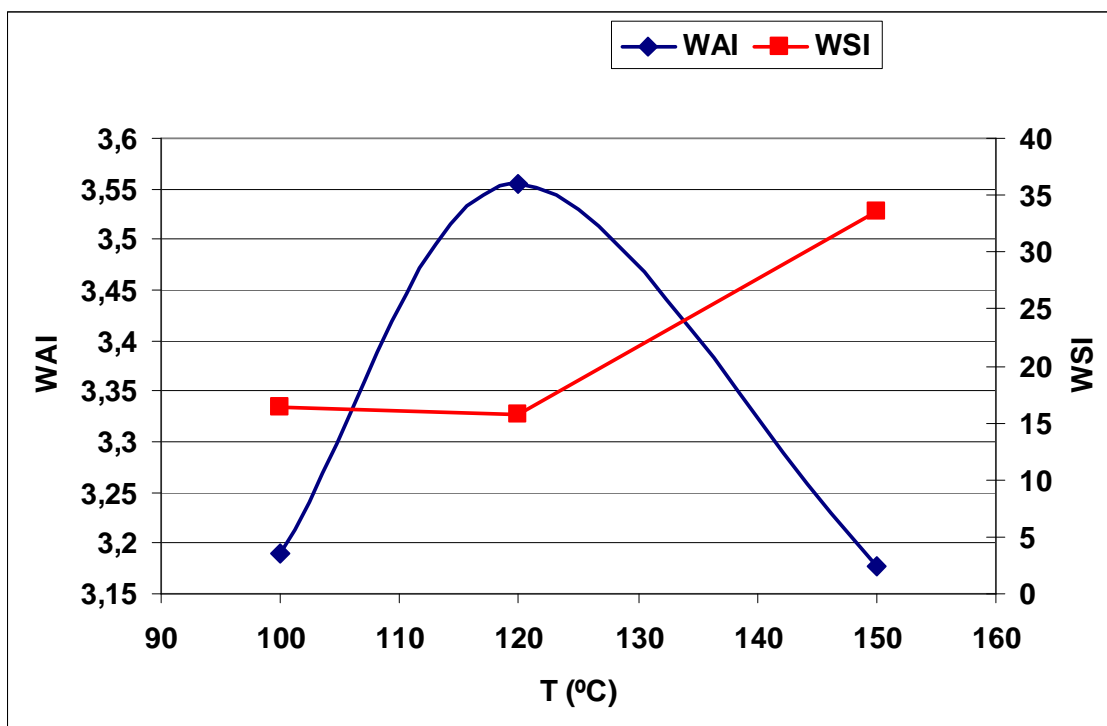


Figura 4.6. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS8, TPS15 y TPS13.

Al observar la Figura 4.6 donde se muestran gráficamente los resultados de los índices, se observa una leve disminución casi imperceptible de los valores de los índices de WSI entre 100 y 120°C. La gelatinización del almidón ocurre en este intervalo de temperaturas y dependiendo de la proporción en peso de los plastificantes, la gelatinización puede ser mayor o menor. En este caso, con un 20% en peso de glicerina, la gelatinización es mayor a 120°C (TPS15) porque lleva asociado un aumento del índice de WAI respecto a la muestra procesada a 100°C (TPS8). Como en los casos estudiados anteriormente, a 150°C se observa un aumento del valor del índice WSI y una reducción del valor del índice WAI como consecuencia de la degradación sufrida por el material a esta temperatura.

Se van a comparar los valores de los índices WAI y WSI de las muestras TPS9 y TPS16 fabricadas con un contenido mayor de glicerina. El valor de estos índices se presenta en la Tabla 4.15. En la Figura 4.7 se representan los índices WAI y WSI para estas muestras.

Tabla 4.15. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS9 y TPS16.

TPS	WAI	WSI	T	% agua	% glicerina	% almidón
9	1,90	9,76	100 °C	0	40	60
16	2,75	11,16	120 °C	0	40	60

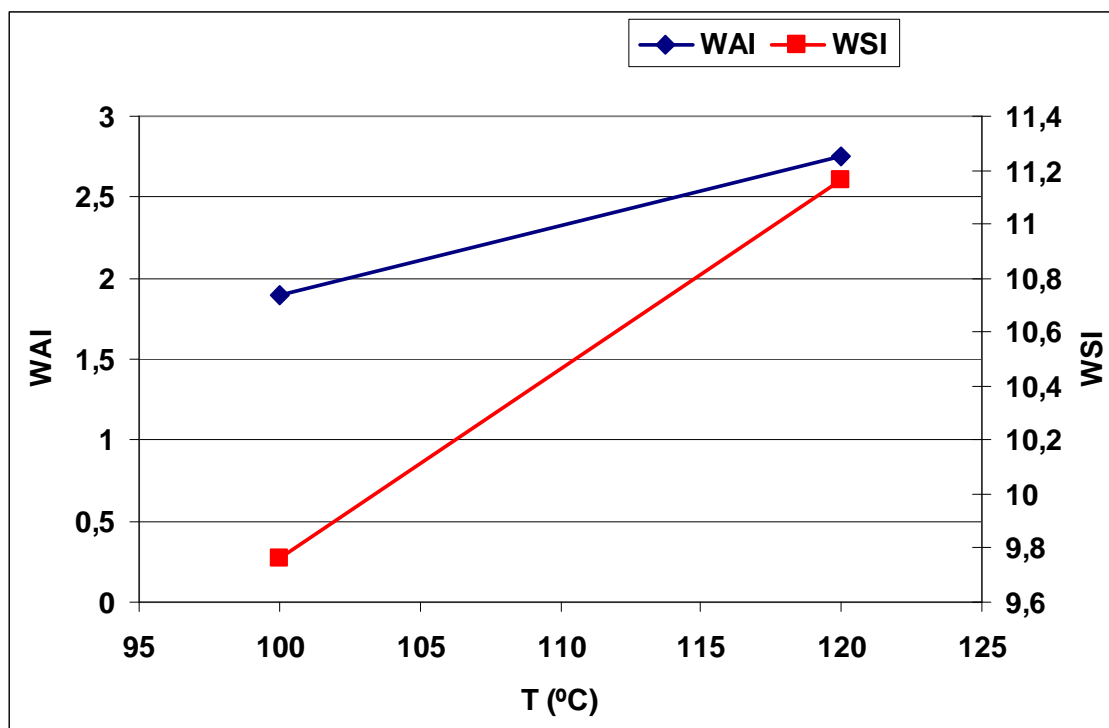


Figura 4.7. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS9 y TPS16.

Como puede observarse en la figura anterior se produce un aumento de los valores de los índices de WSI y WAI a consecuencia del aumento de la temperatura de procesado desde 100 a 120°C.

En todas las gráficas anteriores se puede observar que un aumento de la temperatura de procesado por encima de 100°C provoca un aumento del índice WSI. Este incremento mostrado por el índice de disolución en agua (WSI) está asociado a un incremento del grado de degradación del TPS. Los resultados obtenidos en este proyecto coinciden con lo observado en el estudio realizado por Van der Burgt<sup>58</sup>. En dicho trabajo los investigadores llegan a la conclusión de que un elevado índice de solubilidad lleva asociado un alto grado de degradación del almidón termoplástico.

Al estudiar el efecto de la temperatura sobre el índice WAI, se puede apreciar como aumenta claramente desde los 100°C hasta los 120°C y por encima de esta temperatura éste índice cae rápidamente. La temperatura crítica de gelatinización de este tipo de almidón de patata se encuentra en este intervalo de temperaturas.

Al comparar todos los experimentos realizados en la mezcladora a una temperatura de 150°C, se observa que el material obtenido se ha degradado porque la temperatura durante el proceso de mezclado es excesiva.

En las muestras procesadas a 120°C empiezan a existir síntomas de degradación pero no se observa una degradación total como la que tiene lugar a 150°C. Un exceso de temperatura puede reducir las propiedades termoplásticas del almidón por causa de la degradación que sufre el material.

El índice WAI también aumenta por efecto de la temperatura hasta los 120°C. A partir de esta temperatura, vuelve a bajar este índice considerablemente, ya que el material se degrada durante el proceso de mezclado y no se produce un adecuado proceso de gelatinización. Para que tenga lugar la gelatinización es indispensable que no se evaporen los plastificantes, que son los encargados de impedir que se vuelvan a cruzar las moléculas de amilopectina y amilosa una vez se han desenrollado las dobles hélices y se produzca la desestructuración del almidón, dando así un óptimo termoplástico.

De este modo, se puede concluir que la temperatura crítica de gelatinización para este tipo de almidón está en un rango de temperaturas comprendido entre 100 y 120 °C.

Estos resultados, se pueden apreciar fácilmente y de forma visual observando las imágenes de las muestras obtenidas que se presentan en la Figura 4.8, en la cual se muestra la degradación que sufren las muestras al aumentar la temperatura hasta los 150°C. Del mismo modo se puede observar que si la temperatura de procesado no es lo suficientemente alta como ocurre con la muestra TPS1, el material no plastifica, observándose gran cantidad de gránulos de almidón sin alterar. Solo se observan indicios de plastificación en las muestras TPS2 y TPS4, elaboradas a 100°C y 120°C, respectivamente.

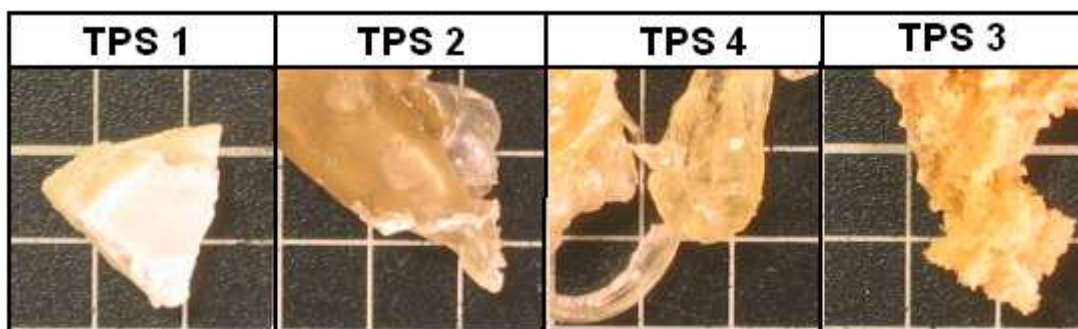


Figura 4.8. Muestras TPS1, TPS2, TPS4 y TPS3 fabricadas a las temperaturas de 50°C, 100°C, 120°C y 150°C, respectivamente.

#### 4.3.1.2 Muestras fabricadas añadiendo otros plastificantes.

A diferencia de las muestras comparadas en el anterior apartado, en éste se ha estudiado la influencia de la temperatura en los índices WAI y WSI con la adición de otros plastificantes distintos a la glicerina y el agua.

En la Figura 4.9 se observa la influencia de la temperatura sobre los índices WAI y WSI en muestras que poseen la misma proporción en peso de PVA, cuya composición viene recogida en la Tabla 4.16.

Tabla 4.16. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS22 y TPS26.

TPS	WAI	WSI	T	% almidón	% PVA	% glicerina	% agua
22	3,59	25,19	100 °C	70	10	10	10
26	2,84	46,09	120 °C	70	10	10	10

Al observar la Figura 4.9 donde se muestran gráficamente los resultados de los índices de muestras procesadas con PVA como plastificante, se observa un aumento de los valores de los índices WSI como resultado del aumento de la temperatura de fabricación lo que indica una degradación más elevada del almidón.

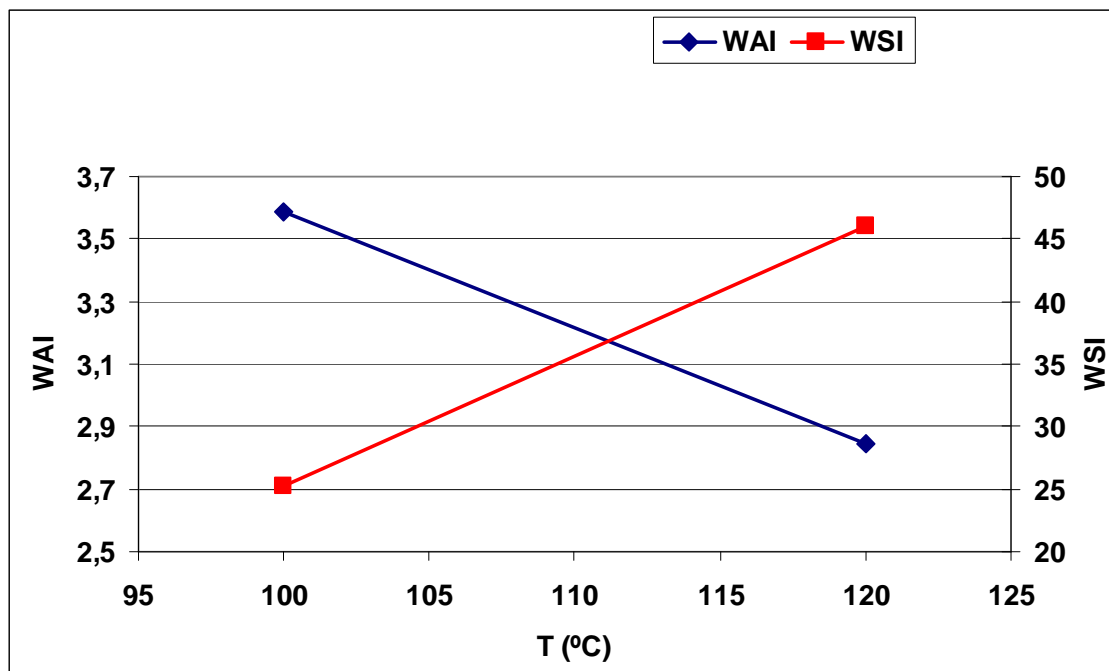


Figura 4.9. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS22 y TPS26.

A su vez, el valor del índice WAI disminuye con el aumento de la temperatura de procesado, indicando una peor gelatinización a 120°C. El alto valor de WSI en

ambas muestras estudiadas a 100°C y 120°C, muestran la baja compatibilidad entre el PVA y el almidón utilizando estas condiciones de procesado. El uso de PVA como plastificante no mejora la gelatinización del almidón ya que no se aprecia una mejor plastificación del material. La razón de este comportamiento puede deberse a que el PVA presenta una temperatura de fusión entre 160 -240 °C que es bastante superior a la temperatura de procesado utilizada, lo cual provoca que los constituyentes de la mezcla no interaccionen de manera adecuada.

En la siguiente Figura 4.10 (Izq.) se observa la muestra TPS2 realizada con las mismas condiciones de procesado, pero sin PVA en su composición, que la muestra TPS 22, representada en la Figura 4.10 (dcha.).

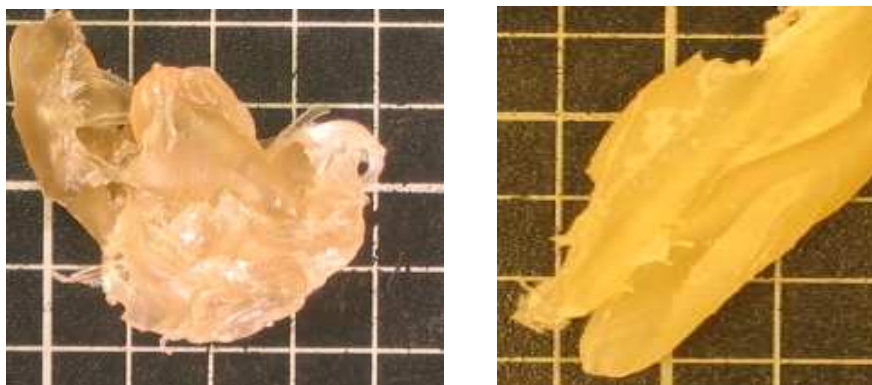


Figura 4.10. Izq.) Fotografía de TPS2. Dcha.) Fotografía de TPS22

En la Figura 4.11 se observa la influencia de la temperatura sobre los índices WAI y WSI en muestras que poseen la misma proporción en peso de polietilenglicol (PEG), cuya composición viene recogida en la Tabla 4.17.

Tabla 4.17. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS23 y TPS27.

TPS	WAI	WSI	T	% almidón	% PEG	%glicerina	% agua
23	2,90	22,04	100 °C	70	10	10	10
27	3,24	34,71	120 °C	70	10	10	10

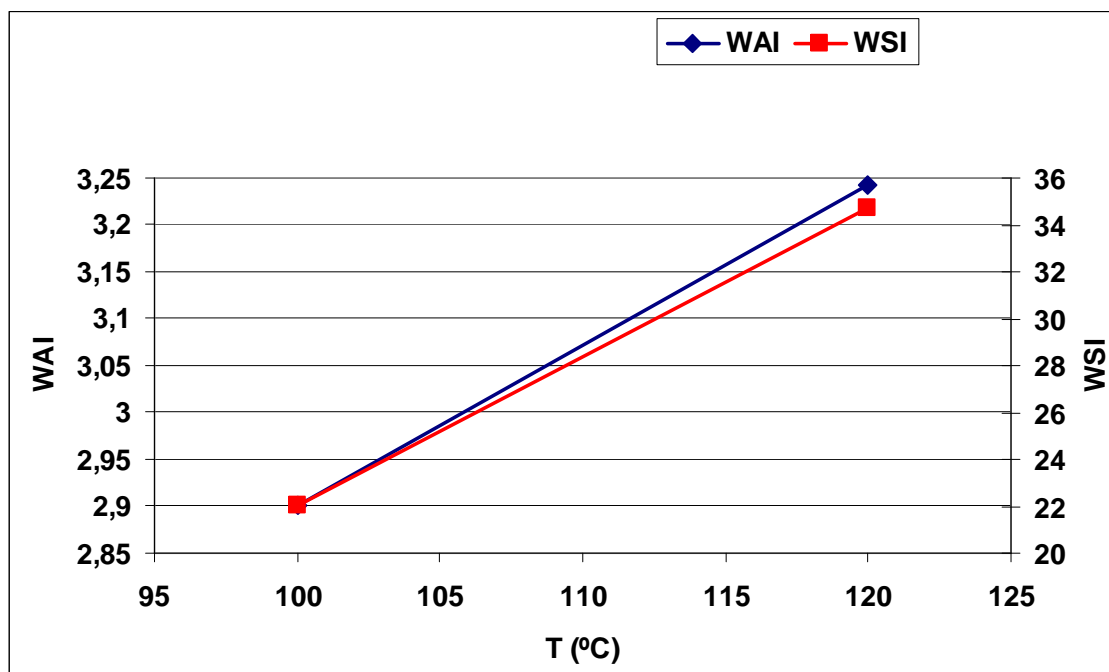


Figura 4.11. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS23 y TPS27.

En la Figura 4.11 se puede advertir gráficamente un aumento de los índices WAI y WSI asociado a un aumento de la temperatura de procesamiento cuando se utiliza PEG como plastificante. Se vuelven a observar valores de WSI altos para ambas muestras, indicando la incompatibilidad del almidón con este plastificante procesado con las condiciones presentadas anteriormente en la tabla.

Es posible que la gelatinización del almidón aumente propiciada por la acción del agua y la glicerina a 120°C, pero se aprecia que el índice WSI sufre un gran aumento en comparación con las muestras que no contienen PEG como plastificante. Además, la morfología del material difiere notablemente a la observada en las muestras preparadas sin PEG utilizando las mismas condiciones de procesamiento, observándose una peor plastificación del material en aquellas que contienen PEG. Este hecho hace pensar que la adición de PEG como plastificante en las mezclas preparadas con este tipo de almidón no es aconsejable.

Esta apreciación puede corroborarse observando la Figura 4.12, donde se observa que la muestra TPS27 presenta una menor plastificación.

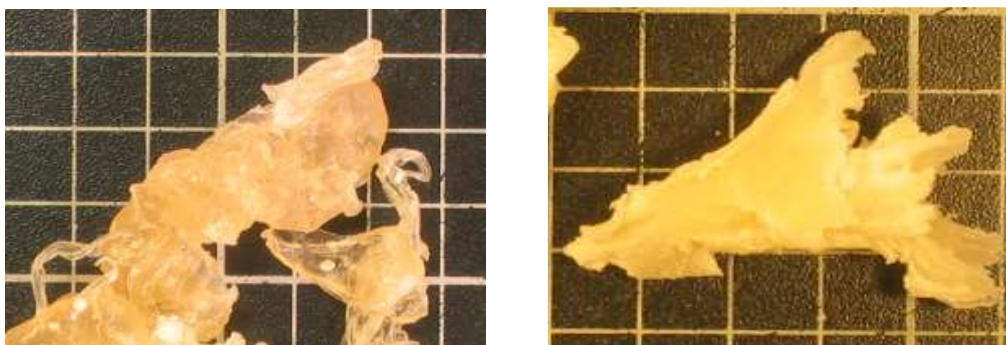


Figura 4.12. Izq.) Fotografía de TPS4. Dcha.) Fotografía de TPS27.

En la Figura 4.13 se observa la influencia de la temperatura sobre los índices WAI y WSI en muestras que poseen la misma proporción en peso de sorbitol, cuya composición viene recogida en la Tabla 4.18.

Tabla 4.18. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS24 y TPS28.

TPS	WAI	WSI	T	% almidón	% sorbita	% glicerina	% agua
24	2,88	17,76	100 °C	70	10	10	10
28	3,54	23,92	120 °C	70	10	10	10

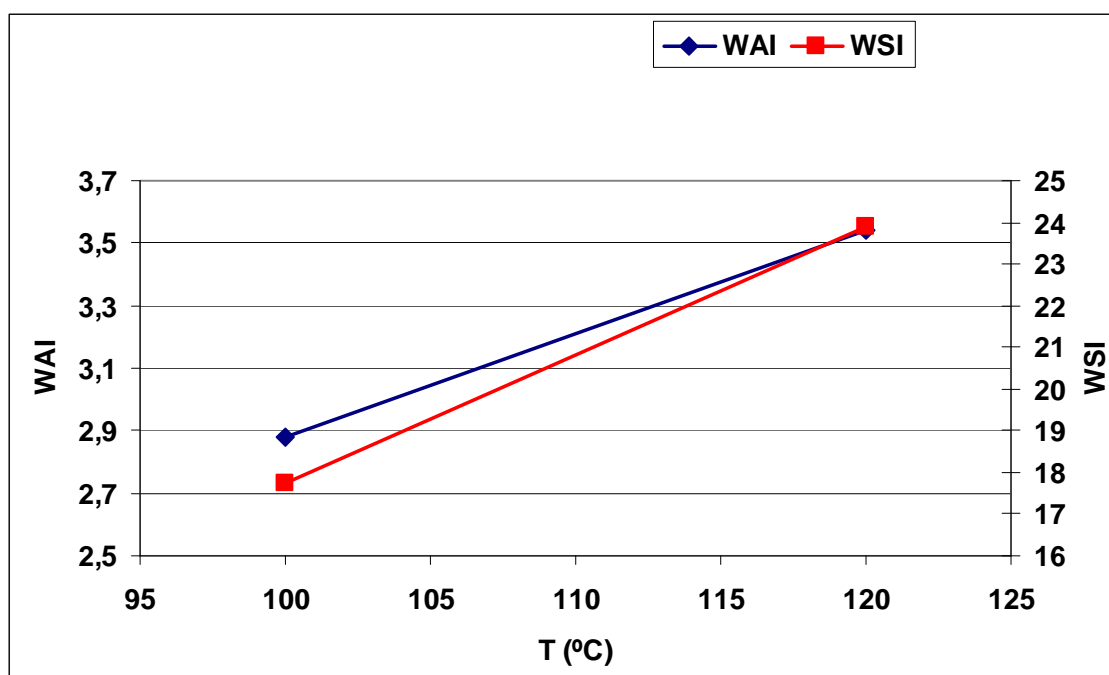


Figura 4.13. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS24 y TPS28.

En la Figura 4.13 se observa gráficamente un aumento de los índices WAI y WSI asociado a un aumento de la temperatura de procesado cuando se utiliza sorbita como plastificante. El aumento del valor del índice WAI que se observa en la



muestra TPS28 puede ser debido a la interacción entre agua, glicerina y almidón a mayor temperatura, puesto que como se verá en la siguiente fotografía, las muestras no presentaban indicios de una correcta plastificación.

En la Figura 4.14 se comparan gráficamente las muestras TPS4 y TPS26. Se observa que morfológicamente, al añadir sorbita como plastificante, el material procesado difiere de haber alcanzado una gelatinización óptima y haber plastificado. Ambas muestras se realizaron empleando parámetros de procesado idénticos pero la muestra TPS4 carece de sorbita en su composición.



Figura 4.14. Izq.) Fotografía de TPS4. Dcha.) Fotografía de TPS26.

En la Figura 4.15 se observa la influencia de la temperatura sobre los índices WAI y WSI en muestras que poseen la misma proporción en peso de urea, cuya composición viene recogida en la Tabla 4.19.

Tabla 4.19. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS25 y TPS29.

TPS	WAI	WSI	T	% almidón	%urea	%glicerina	% agua
25	2,93	6,26	100 °C	70	10	10	10
29	4,09	24,72	120 °C	70	10	10	10

Al observar la Figura 4.15 se puede advertir gráficamente un aumento de los índices WAI y WSI al aumentar la temperatura de procesado desde 100 a 120°C cuando se utiliza urea como plastificante. El incremento del índice WSI que tiene lugar es muy elevado. Esta sensibilidad del índice WSI asociado al aumento de temperatura, indica que la temperatura crítica de gelatinización del almidón en presencia de urea se reduce en comparación con las muestras que han sido procesadas únicamente con agua y glicerina como plastificantes. Esta temperatura crítica de gelatinización se aproxima más a 100 °C que a 120°C.

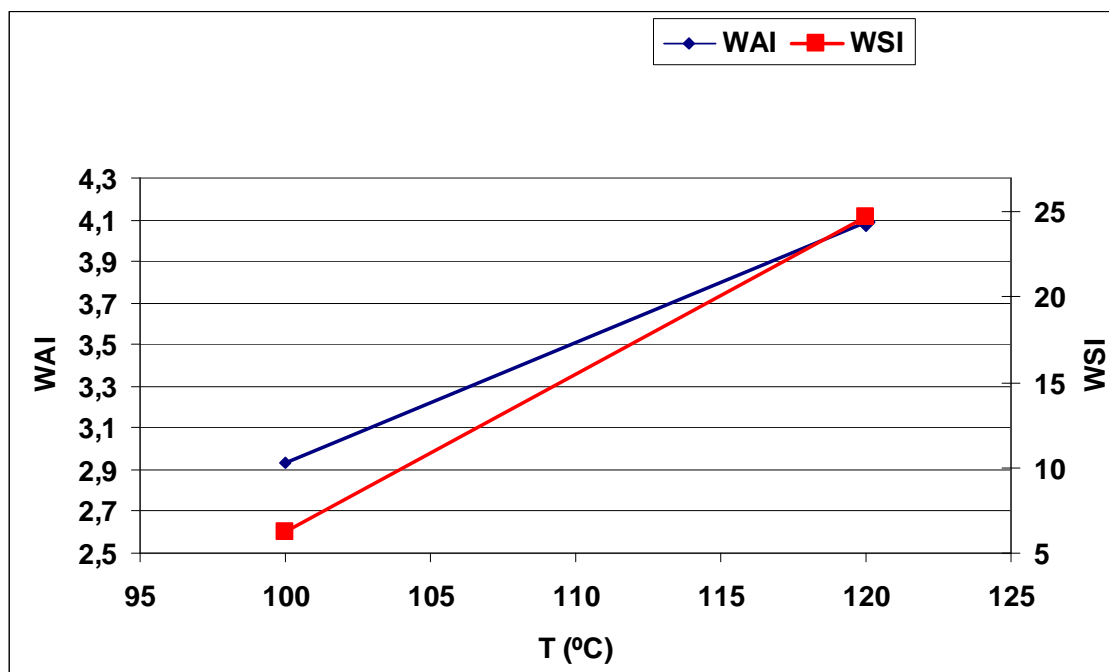


Figura 4.15. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS25 y TPS29.

Como indica el valor del índice WSI, a una temperatura de procesado de 120°C la degradación que tiene lugar en el material aumenta considerablemente. Al mismo tiempo, el aumento del valor del índice WAI muestra una mejor gelatinización a consecuencia de la mayor interacción entre agua, glicerina y almidón.

En la Figura 4.16 se observa la influencia de la temperatura sobre los índices WAI y WSI en muestras que poseen PVA, ácido esteárico y aceite de cacahuete, cuya composición viene recogida en la Tabla 4.20.

Tabla 4.20. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS19 y TPS18.

TPS	WAI	WSI	T	% almidón	%PVA	%glicerina
19	2,03	17,07	100 °C	68	10	10
18	2,90	28,16	110 °C	68	10	10

TPS	% AE	% aceite	%agua
19	1	1	10
18	1	1	10

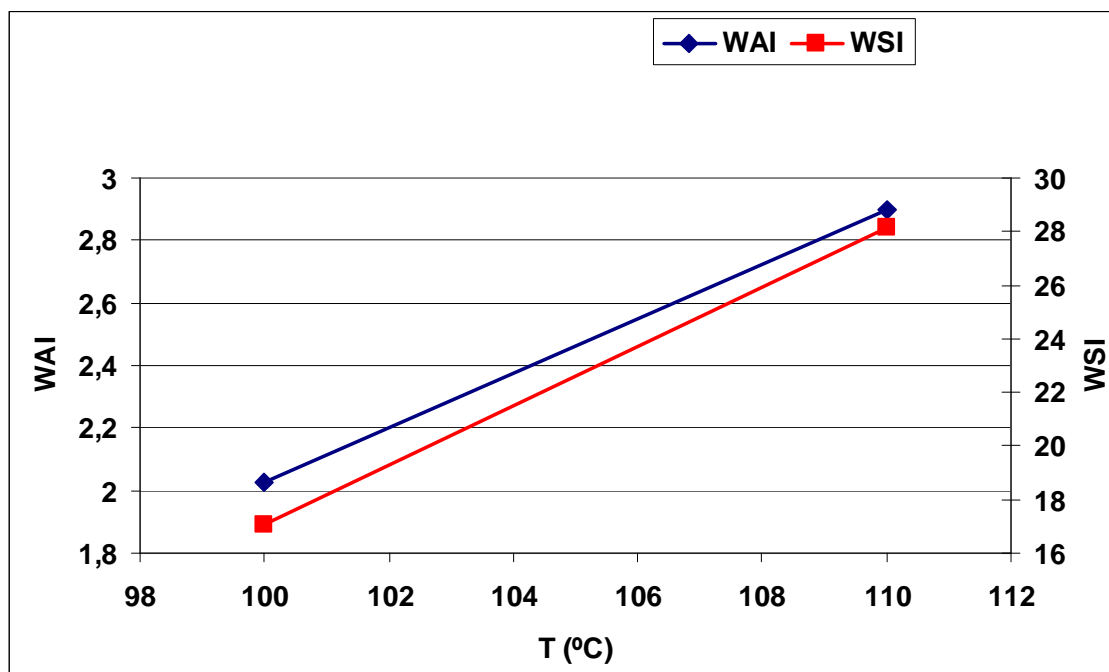


Figura 4.16. Índices WAI y WSI de las muestras TPS19 y TPS18.

En la figura anterior se puede advertir un aumento de los índices WAI y WSI asociado a un aumento de la temperatura de procesado cuando se utiliza PVA como plastificante y se adicionan ácido esteárico y aceite de cacahuete como lubricantes.

Si se comparan los resultados obtenidos en este apartado, se observa que el aumento de la temperatura por encima de 100°C va asociado a un aumento del índice WSI del termoplástico lo que indica una degradación de sus propiedades. Aunque el estudio realizado por Van der Burgt<sup>59</sup> se realizó exclusivamente con glicerol, agua y almidón, la dependencia del aumento del índice WSI con el incremento de la temperatura es independiente de los plastificantes utilizados en la preparación del almidón termoplástico.

Al estudiar el índice WAI, se puede apreciar como también aumenta por el efecto de la temperatura en todos los ejemplos anteriores excepto en las muestras que poseen un 10% de PVA (Figura 4.9). Debido a que el aumento del valor de este índice indica que el material fabricado presenta unas mejores propiedades termoplásticas, se puede comprobar que ambos índices indican tendencias distintas por lo que su análisis es contradictorio para estos tipos de plastificante. Este hecho se puede explicar por la mayor gelatinización del almidón con el agua y la glicerina que tiene lugar a 120°C, como se indicó en el Apartado 4.3.1.1.

La incompatibilidad del PVA, PEG y sorbita como plastificantes del almidón para la fabricación de las diferentes muestras de TPS, se refleja en las características morfológicas de los materiales fabricados junto a los elevados valores del índice WSI.

### 4.3.2 Influencia de la energía de cizallamiento sobre los índices WAI y WSI.

En este apartado se pretende determinar la calidad de los termoplásticos por la influencia del aporte de energía por cizallamiento durante el proceso de mezclado. Esta energía es suministrada por los rotores de la mezcladora y su influencia se mostrará en función de las variaciones observadas de los índices WAI y WSI. Por limitaciones técnicas de la propia máquina no se han podido seleccionar velocidades mayores de 100 rpm.

En la Figura 4.17 se observa la influencia que presenta la energía de cizallamiento aplicada sobre los índices WAI y WSI. Las muestras TPS2 y TPS5 poseen la misma proporción en peso de constituyentes y fueron procesados a una temperatura de 100°C, la composición viene recogida en la Tabla 4.21.

**Tabla 4.21. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS2 y TPS5.**

TPS	WAI	WSI	Velocidad rotores	% agua	% glicerina	% almidón
2	3,24	5,19	50 rpm	10	20	50
5	3,42	4,36	100 rpm	10	20	100

Un mayor aporte de energía propicia un aumento del índice WAI el cual viene asociado a un mejor mezclado de los constituyentes. La mayor velocidad de giro de los rotores propicia una mejor compatibilización entre los plastificantes y el almidón. Al aplicar una energía de cizallamiento más elevada se consigue romper los gránulos de almidón de una manera más efectiva. En consecuencia se logra una mezcla más homogénea y una mejor gelatinización del almidón. Al ser la mezcla más homogénea se produce una menor degradación del material ya que el proceso de plastificación del polímero mejora. Como consecuencia se produce una disminución del índice WSI cuando se procesa el TPS a mayores velocidades de giro.

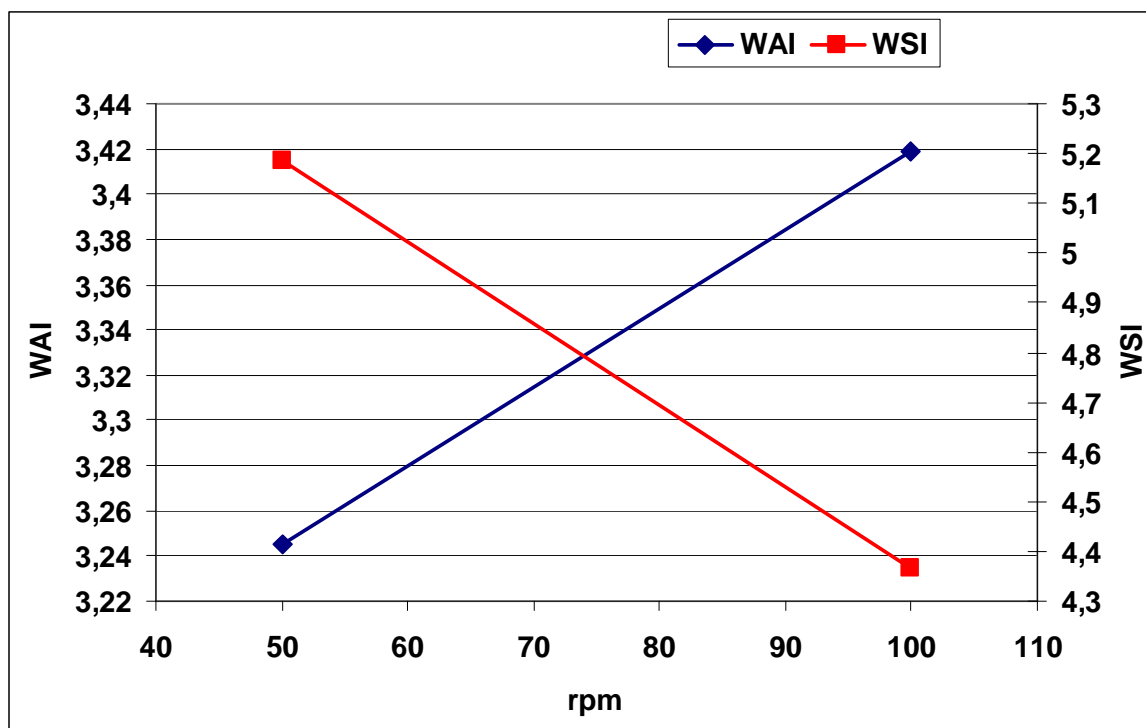


Figura 4.17. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS2 y TPS5.

En la Figura 4.18 se observa la influencia de la velocidad de los rotores sobre los índices WAI y WSI de las muestras TPS6 y TPS14. Estos materiales poseen la misma composición (Tabla 4.22) y fueron procesados a una temperatura de 120°C.

Tabla 4.22. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS6 y TPS14.

TPS	WAI	WSI	rpm	% agua	% glicerina	% almidón
6	2,95	17,24	50	0	30	70
14	2,95	10,96	100	0	30	70

Si se observa en la figura el índice WAI se aprecia que este parámetro permanece constante para ambas muestras. Parece que el uso de una temperatura de procesado más elevada (120°C) provoca que la energía de cizallamiento pierda su influencia sobre el índice WAI. Esto es debido a que la energía suministrada en forma de calor es suficiente para romper los gránulos de almidón durante el procesado y la energía de cizallamiento pierde importancia. El índice WSI disminuye en gran medida debido a que a temperaturas de procesado superiores de 100°C el almidón sufre degradación de sus propiedades. Un aumento en la aportación de energía de cizallamiento retarda la degradación de la mezcla, provocando una disminución del índice de WSI.

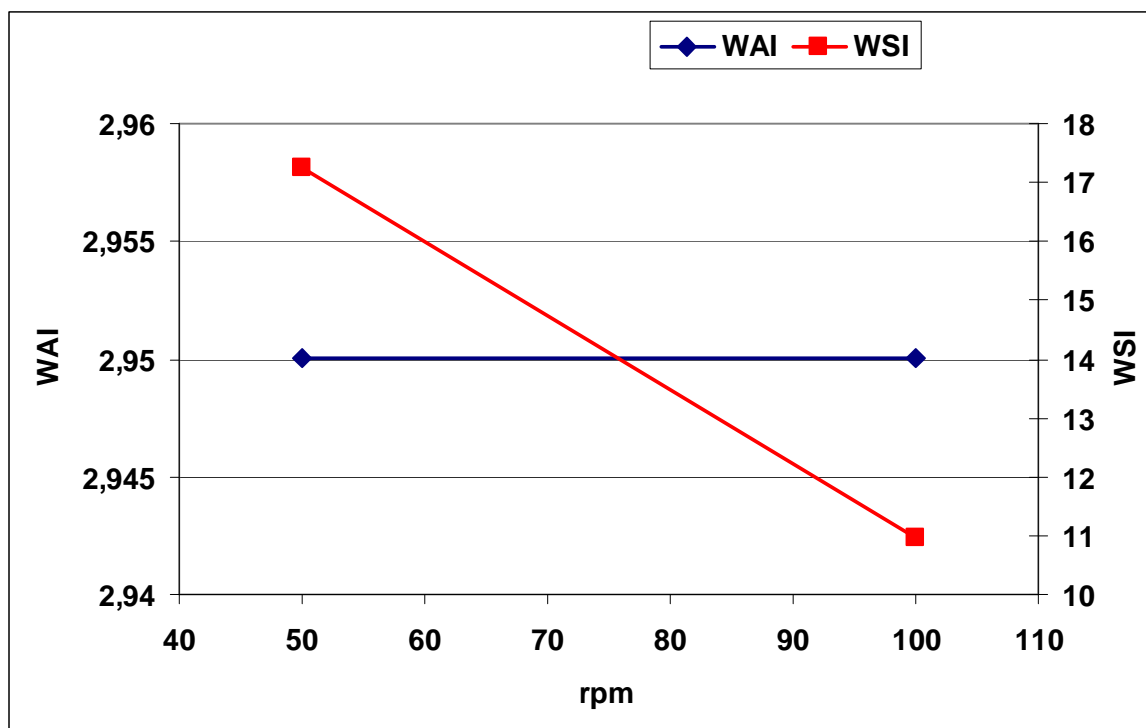


Figura 4.18. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS6 y TPS14.

Al observar los resultados presentados anteriormente, se puede decir que cuando se suministra a la mezcla una mayor energía de cizallamiento se mejoran los índices WAI y WSI provocando una mejora de las propiedades finales de las muestras TPS. Las limitaciones técnicas, las cuales han provocado que la velocidad máxima de los rotores de la mezcladora sea de 100 rpm, han podido influir de forma decisiva en la calidad de los termoplásticos finales.

Es muy probable que un aumento en la velocidad de los rotores, hubiera permitido trabajar a temperaturas mayores, aumentando así la posibilidad de lograr resultados óptimos para plastificantes como el PEG, el PVA o la sorbita.

### 4.3.3 Influencia del contenido de agua sobre los índices WAI y WSI.

En este apartado, se procede a estudiar la influencia entre el agua y el glicerol como plastificantes, en la calidad de los almidones termoplásticos.

A continuación se exponen los índices WAI y WSI recogidos en la Tabla 4.23 donde también se muestran las composiciones en peso de los constituyentes y la temperatura de procesado. En la Figura 4.19 se muestran los valores de los índices antes mencionados de forma gráfica.

Tabla 4.23. Índices WAI y WSI de las muestras TPS7, TPS10 y TPS5.

TPS	WAI	WSI	T	% agua	%glicerina	% almidón
7	2,81	5,42	100 °C	0	30	70
10	3,02	4,56	100 °C	5	25	70
5	3,42	4,37	100 °C	10	20	70

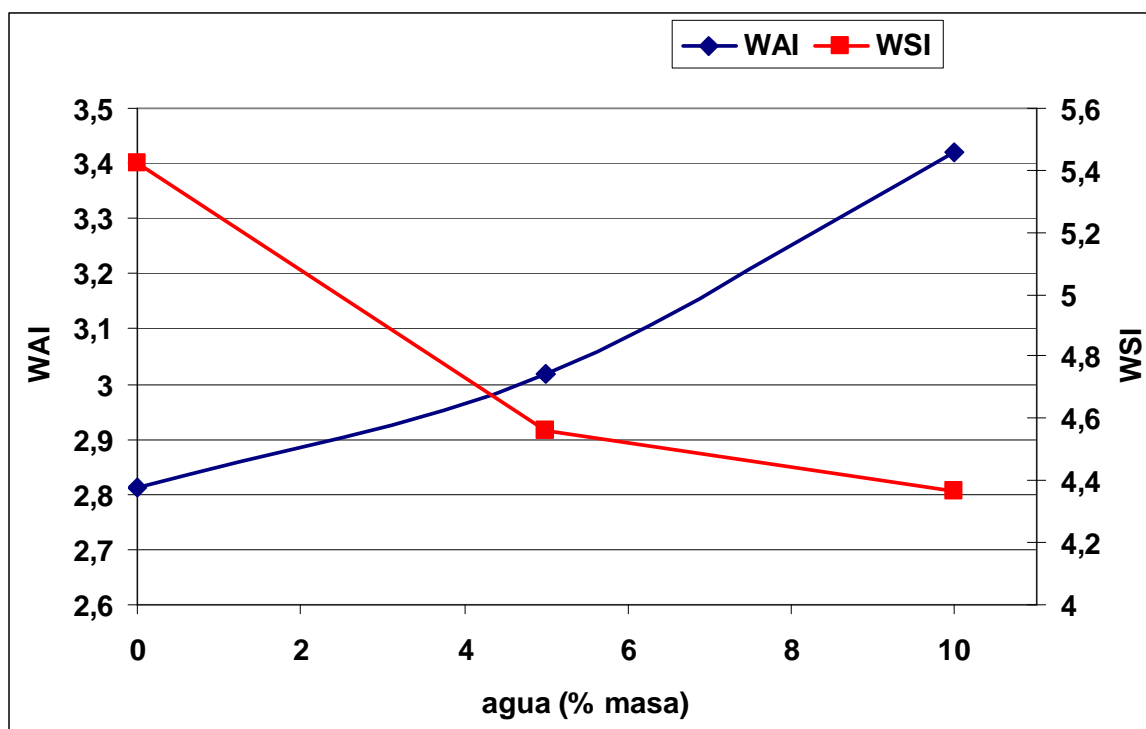


Figura 4.19. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS7, TPS10 y TPS5.

El incremento de la proporción en agua y la consiguiente disminución de la proporción de glicerina provocan un aumento del índice WAI y una reducción del índice WSI. Esto indica que el agua es necesaria para mejorar las propiedades termoplásticas del almidón, propiciando de esta manera una gelatinización óptima. La combinación de agua y glicerina consiguen proteger contra la degradación al polímero procesado y aumentar sus propiedades termoplásticas.

En la Tabla 4.24 y en la Figura 4.20 se reflejan los valores de los índices WAI y WSI de los almidones termoplásticos procesados utilizando contenidos distintos de agua y almidón. En este caso el proceso de mezclado se realizó a una temperatura de 120°C.

Tabla 4.24. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS6, TPS11 y TPS4.

TPS	WAI	WSI	T	% agua	%glicerina	% almidón
6	2,94	17,24	120 °C	0	30	70
11	3,75	20,27	120 °C	5	25	70
4	3,61	10,81	120 °C	10	20	70

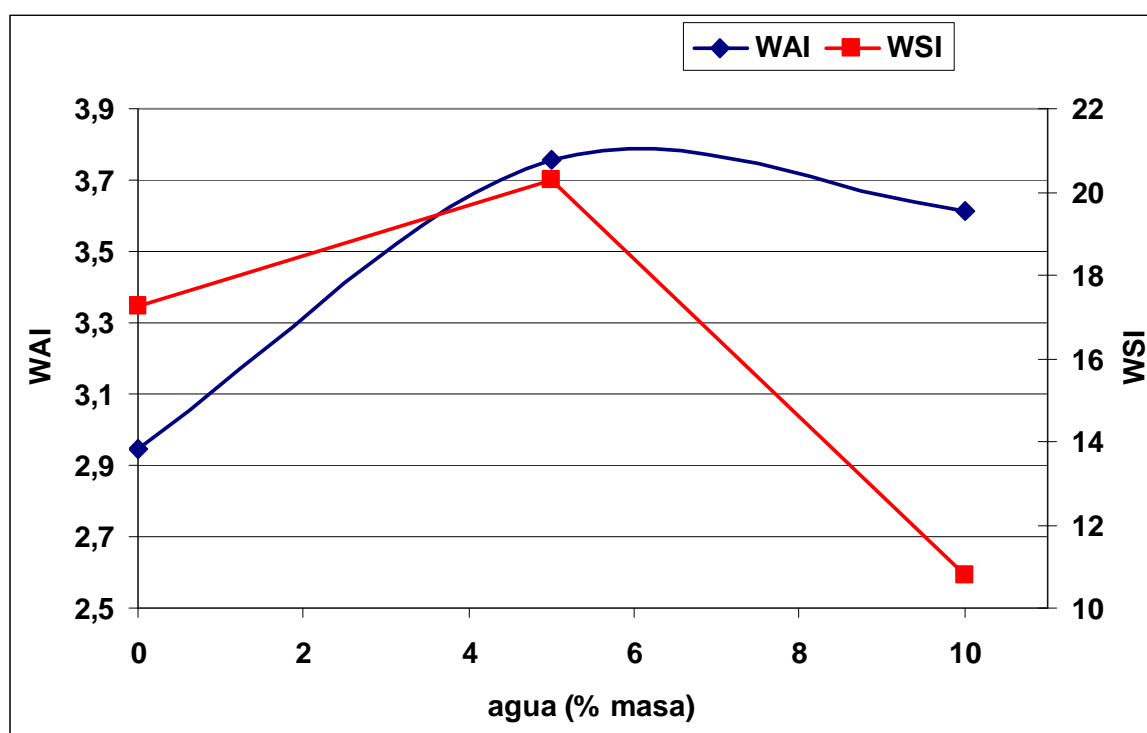


Figura 4.20. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS6 TPS11 y TPS4.

En el anterior gráfico se observa que a una temperatura de procesado de 120°C, la cual es una temperatura superior a la temperatura de ebullición del agua, para cantidades de agua pequeñas del 5% en composición (como en la muestra TPS11) el agua no muestra el mismo efecto que en las muestras fabricadas a 100°C por su rápida evaporación. Si la cantidad de agua es mayor (como en la muestra TPS4) el WSI se reduce considerablemente ya que el agua ejerce una mayor protección contra la degradación del termoplástico procesado.

La protección del agua como plastificante frente a la degradación del almidón, ha sido observada en otros estudios anteriores por M. H. Gómez<sup>60</sup>, C. Mercier<sup>61</sup> y J. Owusu – Ansah<sup>62</sup>.



#### 4.3.4 Influencia del contenido de glicerol sobre los índices WAI y WSI.

En este apartado se va a estudiar la influencia de la adición de glicerina sobre la calidad del TPS fabricado o lo que es lo mismo sobre los índices WAI y WSI.

Para realizar el estudio se han comparado muestras procesadas a las mismas temperaturas de mezclado variando la proporción de glicerina y agua para estudiar como varían los índices estudiados.

Como refleja la Tabla 4.25 y continuando con el estudio de la influencia de la temperatura en los índices WAI y WSI, las muestras estudiadas a continuación poseen diferente composición de glicerina y almidón, pero fueron procesadas a la misma temperatura. Los índices se pueden observar de forma gráfica en la Figura 4.21.

Tabla 4.25. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS8, TPS7 y TPS9.

TPS	WAI	WSI	T	% agua	%glicerina	% almidón
8	3,19	16,37	100 °C	0	20	80
7	2,81	5,42	100 °C	0	30	70
9	1,90	9,76	100 °C	0	40	60

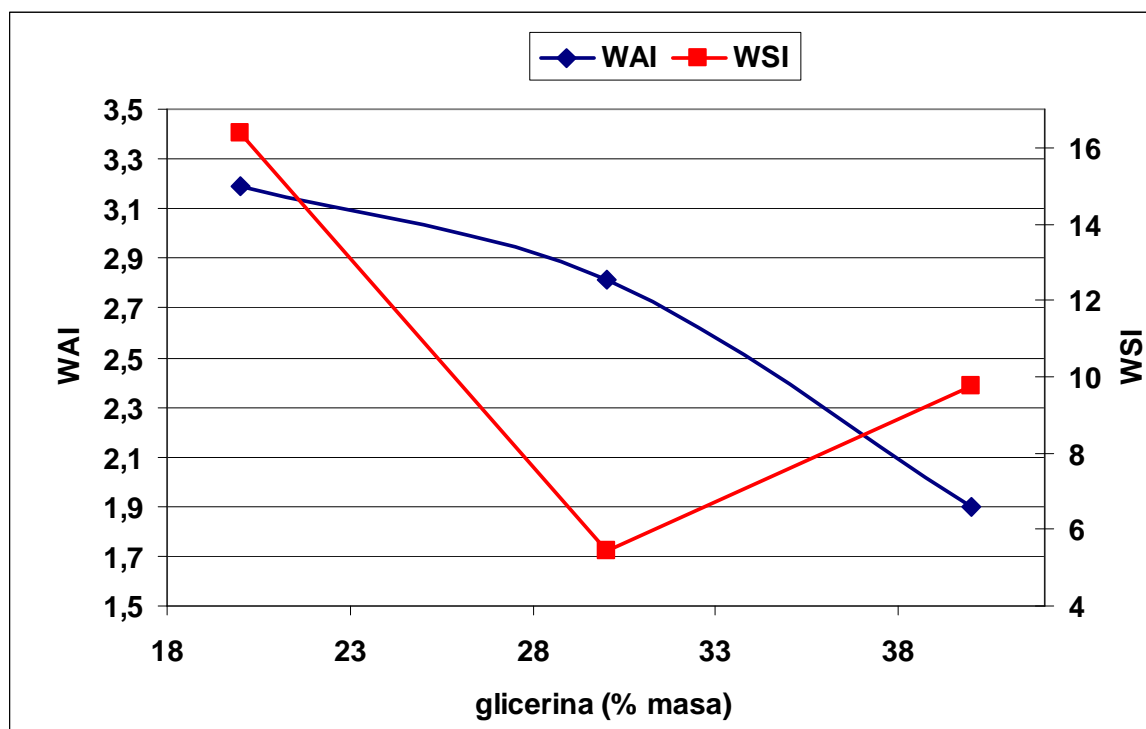


Figura 4.21. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS8, TPS7 y TPS9.

Se observa una disminución progresiva del valor del índice WAI con el aumento de la proporción de glicerina. El índice WSI disminuye cuando se comparan los valores de la muestra TPS8 y TPS9 y aumenta cuando se comparan los valores de TPS9 y TPS7.

Un exceso de glicerina en la composición del almidón termoplástico a procesar, provoca una defectuosa gelatinización, provocando una textura arenosa de estas tres muestras procesadas. De este modo, se puede decir que no existe fusión entre el plastificante y el almidón. Este hecho indica una leve gelatinización. Cuanto mayor es la composición de glicerina en peso más se acentúa esta consecuencia.

En la siguiente Tabla 4.26 se puede observar la influencia del contenido de glicerina en los índices WAI y WSI cuando la temperatura de procesado es 120°C.

Tabla 4.26. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS15, TPS14 y TPS16.

TPS	WAI	WSI	T	% agua	% glicerina	% almidón
15	3,55	15,67	120 °C	0	20	80
14	2,94	10,96	120 °C	0	30	70
16	2,75	11,16	120 °C	0	40	60

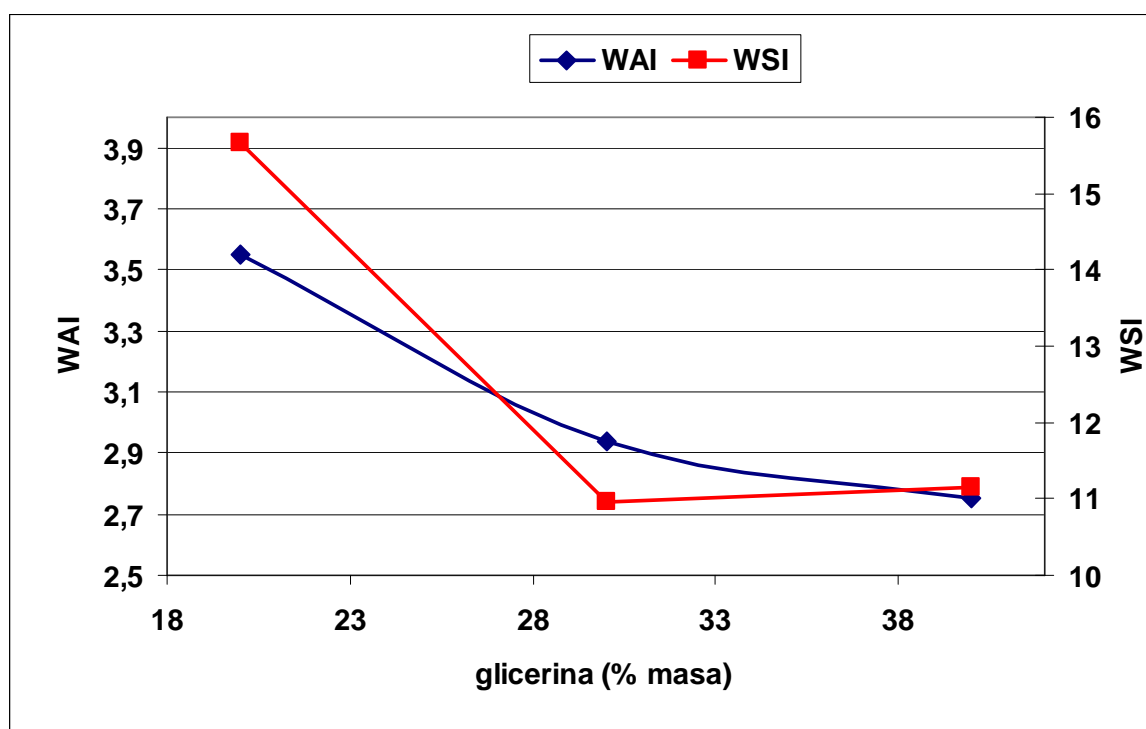


Figura 4.22 Índices de WAI y WSI de las muestras TPS15, TPS14 y TPS16

Las muestras que refleja la tabla son la TPS22, la TPS15 y la TPS16 y los índices se pueden observar gráficamente en la Figura 4.22. Se observa una disminución progresiva del índice WAI asociado al aumento del contenido de glicerina. El índice WSI disminuye al incrementar la proporción en peso de glicerina. A una temperatura de 120°C, el almidón empieza a degradarse, pero la glicerina actúa como agente protector. Desaparece la textura arenosa antes mencionada y se observan síntomas de plastificación en estas muestras.

En la Tabla 4.27 se observa la influencia del contenido de glicerina sobre los índices WAI y WSI en muestras que han sido procesadas a una temperatura de 150°C. Las muestras estudiadas son la TPS13 y la TPS12. Los valores de los índices se reflejan gráficamente en la Figura 4.23.

Tabla 4.27. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS13 y TPS12.

TPS	WAI	WSI	T	% agua	% glicerina	% almidón
13	3,18	33,61	150 °C	0	20	80
12	2,51	42,32	150 °C	0	30	70

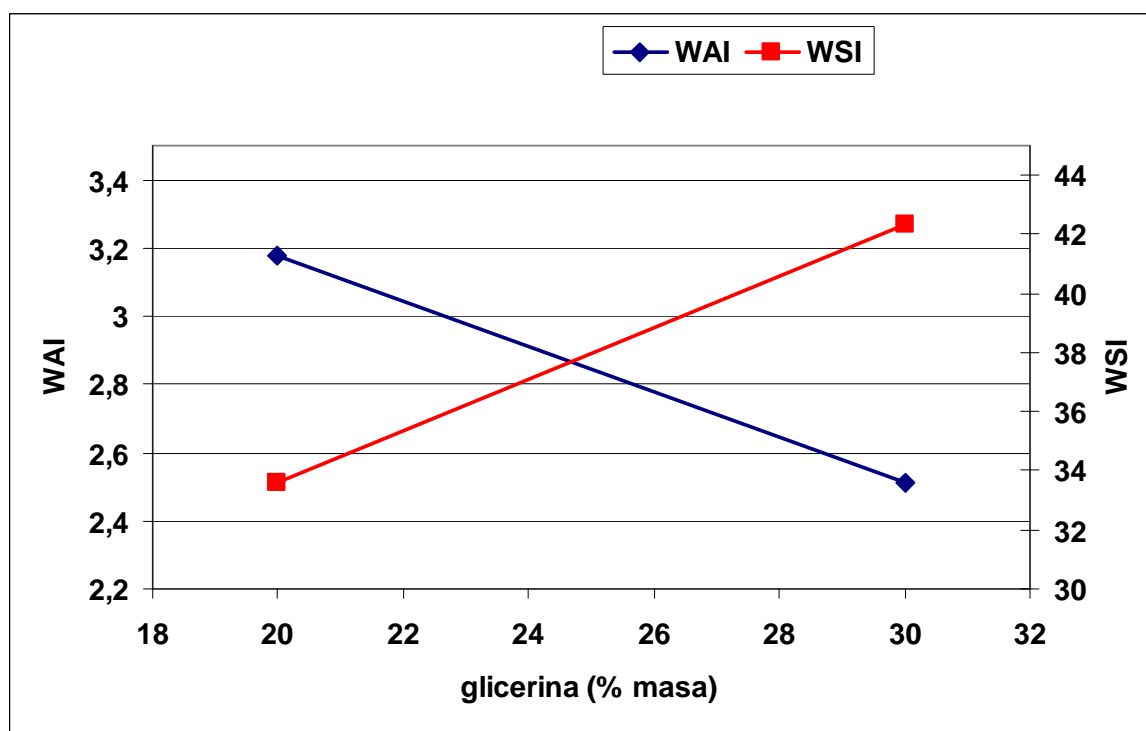


Figura 4.23. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS13 y TPS12.

Se observa una disminución del valor del índice WAI y un aumento del valor del índice de WSI asociado al aumento de la proporción de glicerina, pero los tiempos de procesado de ambas muestras difieren. Este hecho debe tenerse en cuenta a

la hora de discutir estos resultados. Como se observa en la Figura 4.24, la muestra TPS 13 estuvo solamente procesándose 3 minutos, transcurrido este tiempo se detuvo la máquina por indicios de una clara degradación por el incremento del valor del torque. El valor más bajo del índice WSI de la muestra TPS13 respecto a la TPS12, se debe a que esta última fue procesada durante más de siete minutos dentro de la mezcladora. A esta temperatura el almidón se degrada irremediablemente como muestran los valores tan elevados de WSI para las dos muestras. La protección de la glicerina frente al fenómeno de la degradación es ineficaz a esta temperatura, no dando tiempo a una completa gelatinización del almidón antes de su degradación.

Es posible que con un aumento de la energía de cizallamiento se hubieran conseguido resultados óptimos con motivo de un retraso de la degradación y una gelatinización previa.

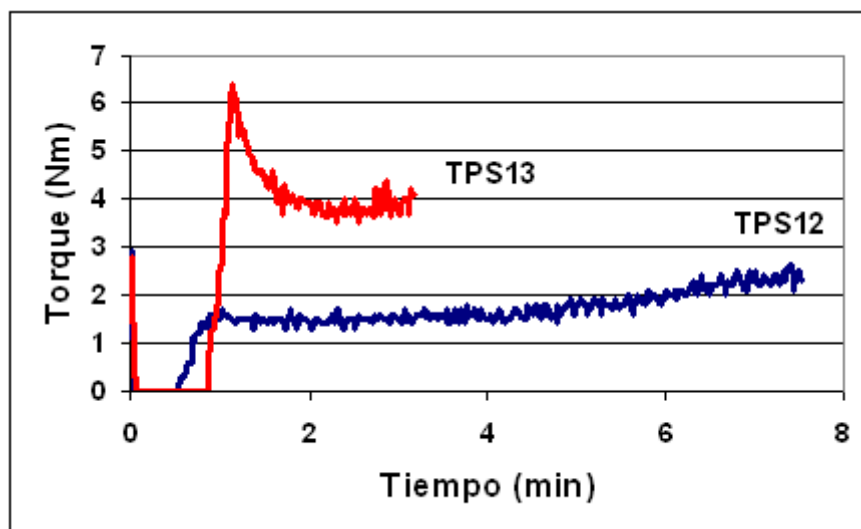


Figura 4.24. Gráficas de Torque vs. Tiempo de TPS13 y TPS12

En la tabla anterior se puede observar la disminución del índice WAI asociada al aumento del contenido de glicerina. Este fenómeno es independiente de la temperatura programada en la mezcladora cuando se elaboraron las muestras. Como se puede comprobar el aumento del contenido de glicerina en peso propicia un aumento del valor del índice WSI, lo que indica que el uso de contenidos altos de este plastificante provoca un deterioro en las propiedades del TPS procesado.

El estudio de Van de Bugt<sup>63</sup> refleja que las muestras fabricadas sin agua, como las que se muestran en este apartado, presentan índices de absorción próximos a la unidad indicando una mala gelatinización. En este proyecto los valores obtenidos del índice WAI en este tipo de muestras son bastante bajos lo que hace

pensar que el agua juega un papel importante en el proceso de fabricación de los TPS.

Al estudiar el efecto del aumento en la proporción de glicerina sobre el índice WSI, no se pueden obtener conclusiones debido a que la tendencia que sigue este indicador no se puede observar con claridad y se ve influenciado en mayor medida por la temperatura de procesado.

#### 4.3.5 Influencia del contenido de urea sobre los índices WAI y WSI.

En este apartado se pretende observar como influye la cantidad en composición en peso de urea en la calidad de los termoplásticos, este estudio se realizara con la ayuda de los índices WAI y WSI de las diferentes muestras.

Las composiciones del siguiente grupo a estudiar, se muestran en la siguiente Tabla 4.28 y los valores de sus índices WAI y WSI se pueden observar gráficamente en la Figura 4.25. En este grupo se ha mantenido la temperatura de procesado constante en 100°C y se han modificado las cantidades de los plastificantes, urea y agua.

**Tabla 4.28. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS30, TPS31 y TPS32.**

TPS	WAI	WSI	T	% agua	% urea	% almidón
30	3,89	23,52	100 °C	10	20	70
31	1,95	49,22	100 °C	5	25	70
32	3,34	45,63	100 °C	0	30	70

Al reducir las proporciones en peso de agua y aumentar las de urea, se aumentan los índices de WSI y se reducen los valores de WAI. De esta manera se devalúan las propiedades en los materiales termoplásticos procesados, como indicaba la Expresión 4.1. Estos resultados inducen a pensar que la urea es menos protectora contra la degradación del almidón que el agua, indicando así su menor compatibilidad con el almidón. Como se puede comprobar es inevitable la presencia de agua para lograr (con estos parámetros de procesado) una gelatinización adecuada del almidón.

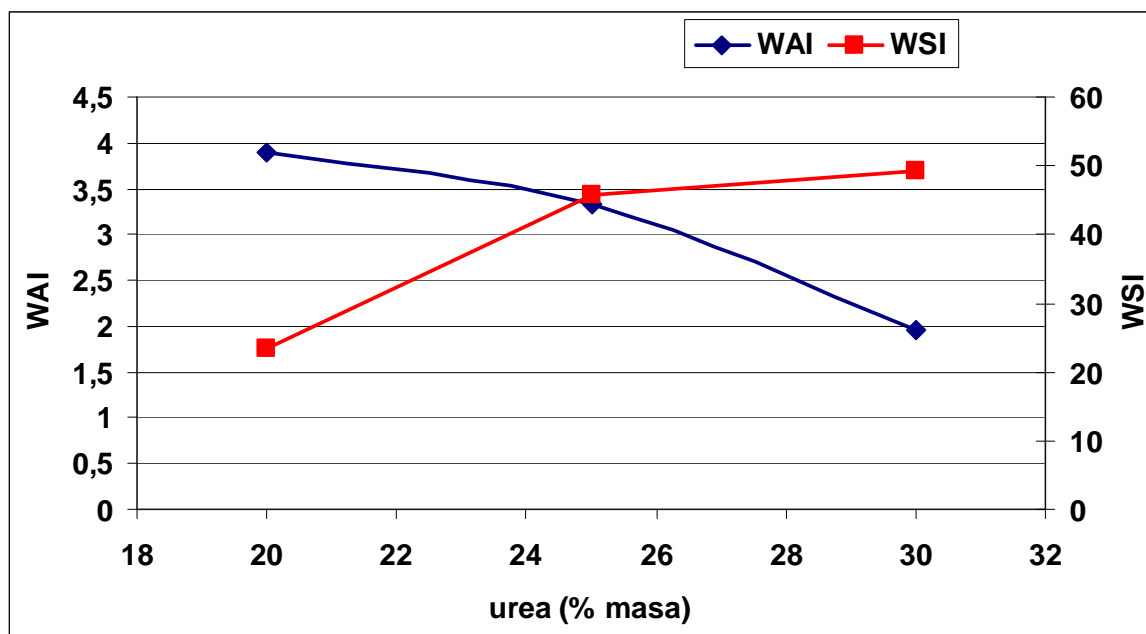


Figura 4.25. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS30, TPS31 y TPS32.

Como refleja la Tabla 4.29 las muestras estudiadas en este apartado poseen diferentes composiciones tanto de almidón como de urea. De forma gráfica se puede observar en la Figura 4.26 los índices WAI y WSI.

Tabla 4.29. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS33, TPS31 y TPS34.

TPS	WAI	WSI	T	% urea	% almidón
33	3,20	33,48	100 °C	20	80
31	1,95	49,22	100 °C	30	70
34	0,23	77,78	100 °C	40	60

Un aumento del contenido de urea por encima del 20% en peso provoca una mayor degradación del almidón como indica el aumento del índice WSI y el descenso del valor del índice WAI. La combinación de urea, con otros plastificantes conduce a un producto con mejores propiedades, pero un abuso en la proporción en peso de este plastificante las devalúa.

En un estudio anterior a este proyecto, de los investigadores Pushpadass, Marx y Hanna<sup>64</sup>, se observó que un exceso de urea puede provocar la formación de amoníaco durante el proceso de mezclado. Esta formación de amoníaco es perjudicial en las propiedades finales de los almidones termoplásticos procesados. De esta forma se pueden explicar los resultados que se han mostrado en las anteriores gráficas.

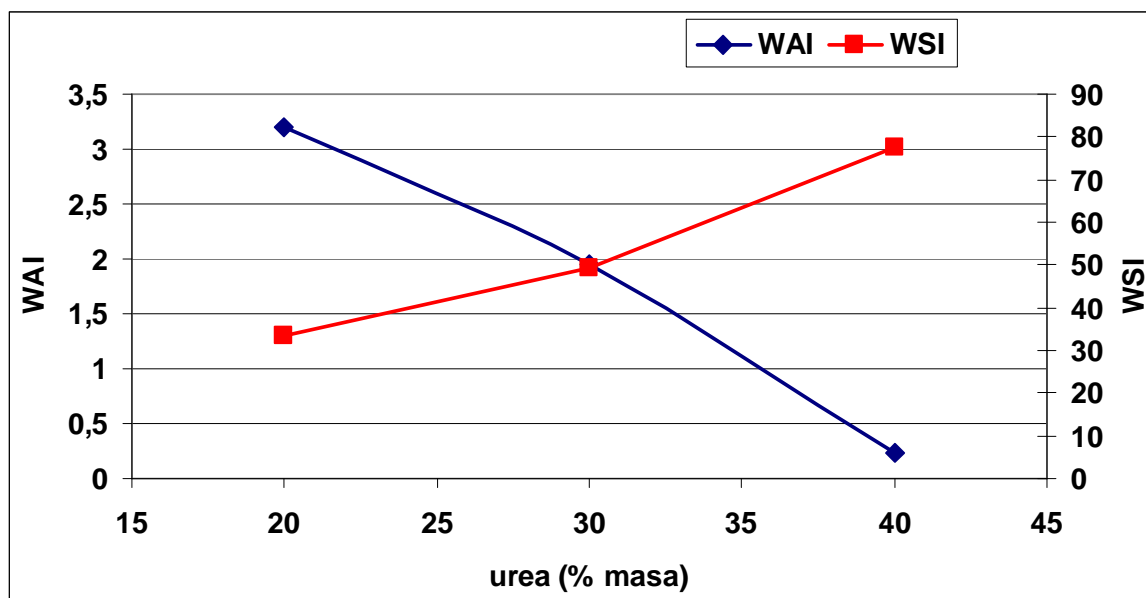


Figura 4.26. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS33, TPS31 y TPS34.

En la siguiente Tabla 4.30 se refleja las diferentes cantidades utilizadas tanto de agua, urea, glicerina y almidón. Los índices WAI y WSI se observan de forma gráfica en la Figura 4.27. En este apartado se relacionan el incremento en peso de plastificantes y la reducción del almidón.

Tabla 4.30. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS36, TPS25 y TPS35.

TPS	WAI	WSI	T	% agua	%glicerina	% urea	% almidón
36	3,96	11,31	100 °C	10	5	5	80
25	2,93	6,26	100 °C	10	10	10	70
35	3,13	9,09	100 °C	10	15	15	60

Como se indicaba anteriormente, un abuso en la composición en peso de urea a altas temperaturas, puede provocar la liberación de amoníaco lo que conduce a la aparición de defectos durante la elaboración de los polímeros termoplásticos. Este es el motivo por el cual aumenta la degradación del TPS35 respecto al TPS25 como indica el incremento del valor del índice de solubilidad asociado al aumento en composición de urea.

Un incremento del contenido de plastificantes en sus condiciones óptimas para su procesado, consiguen proteger al almidón de una posible degradación como en la muestra TPS25 comparada con la TPS36, en la cual las proporciones de los plastificantes son más bajas y el índice WSI mayor.

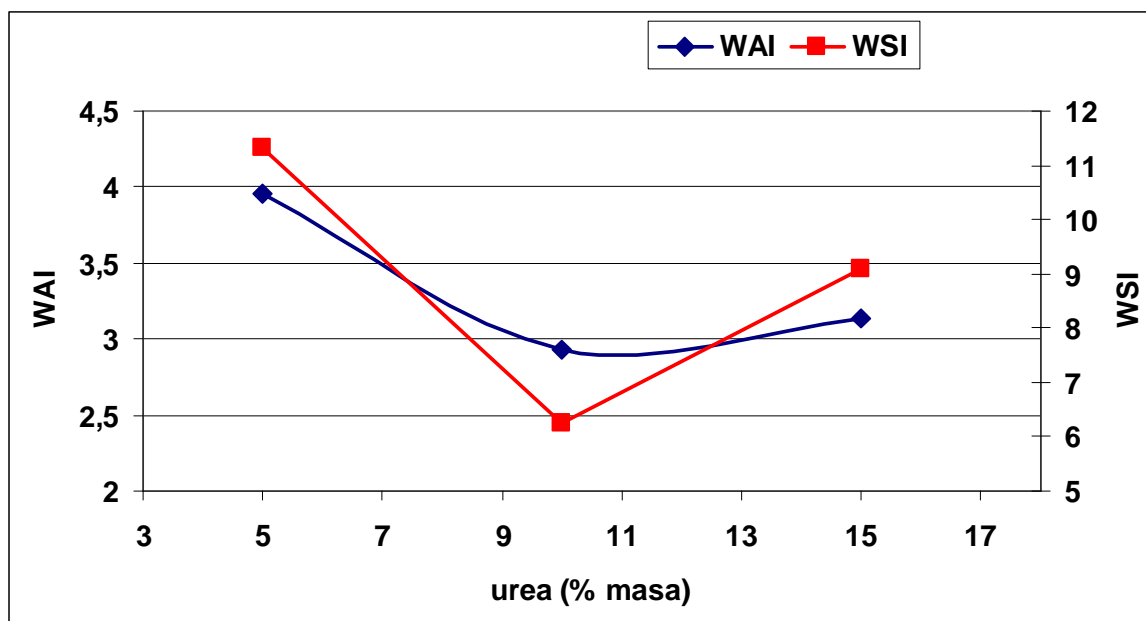


Figura 4.27. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS36, TPS25 y TPS35.

La adición de urea, como se ha observado en la muestra TPS35 de este proyecto, dota al almidón procesado con propiedades termoplásticas. Esta muestra ha sido la única capaz de poder refundirse. El uso correcto de este compuesto nitrogenado previene la retrogradación por más tiempo que otros plastificantes, permitiendo así una mayor estabilidad de las propiedades del termoplástico procesado. Un abuso del contenido de este plastificante es nocivo para sus propiedades termoplásticas.

#### 4.3.6 Influencia de la adición de PVA sobre los índices WAI y WSI.

En este apartado se pretende estudiar como influye el contenido de PVA en la calidad de los termoplásticos, este estudio se realizará con la ayuda de los índices WAI y WSI de las diferentes muestras. En la Tabla 4.31 se especifican las composiciones y los valores de los índices de las muestras TPS5 y TPS22. En la Figura 4.28 se presentan gráficamente los valores de los índices WAI y WSI.

Tabla 4.31. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS5 y TPS22.

TPS	WAI	WSI	T	% agua	%glicerina	%PVA	% almidón
5	3,42	4,37	100 °C	10	20	0	70
22	3,59	25,19	100 °C	10	10	10	70



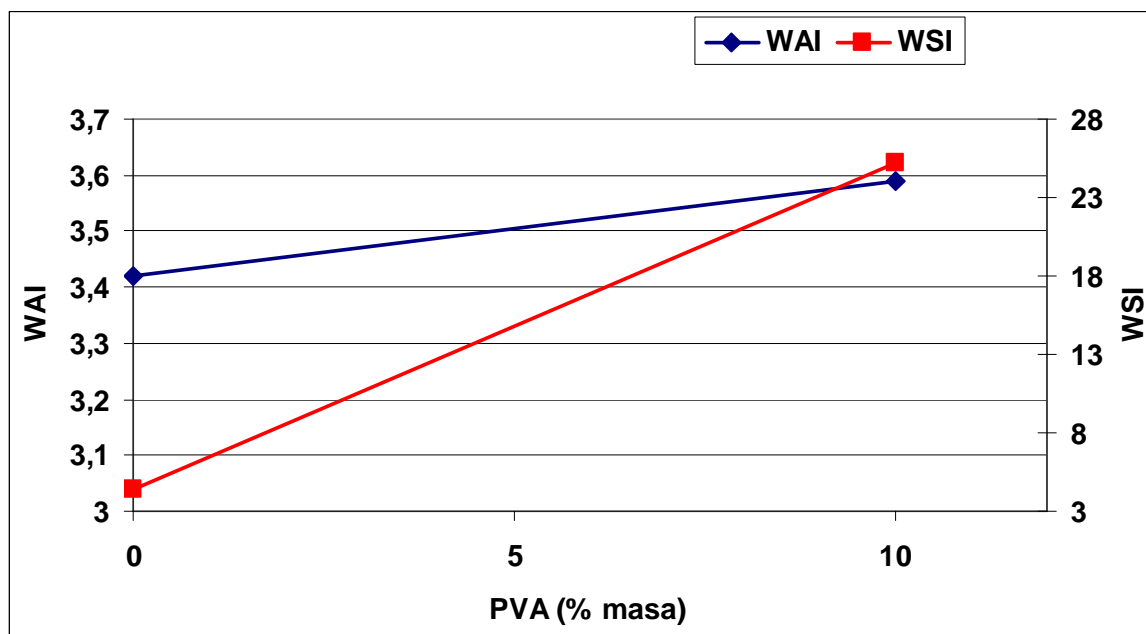


Figura 4.28. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS5 y TPS22.

La adición de PVA en la mezcla del TPS22 provoca un aumento considerable en el índice WSI. Se observa de esta manera que la degradación del almidón termoplástico TPS22 es mayor que la de el TPS5, como reflejaba la Expresión 4.1. El valor del índice WAI es muy similar para ambas muestras. La calidad del polímero es mayor sin la adición de PVA como plastificante. Se demuestra de esta forma la incompatibilidad del PVA con el almidón cuando se utilizan estos parámetros de procesado.

#### 4.3.7 Influencia de la adición de PEG sobre los índices WAI y WSI.

El estudio de la calidad de los TPS en función del contenido de PEG se realiza con la comparación de los valores de los índices WAI y WSI. A continuación se observa en la Tabla 4.32 y en la Figura 4.29 las composiciones y los valores de WAI y WSI de las muestras TPS5 y TPS23.

Tabla 4.32. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS5 y TPS23.

TPS	WAI	WSI	T	% agua	%glicerina	% PEG	% almidón
5	3,42	4,37	100 °C	10	20	0	70
23	2,90	22,04	100 °C	10	10	10	70

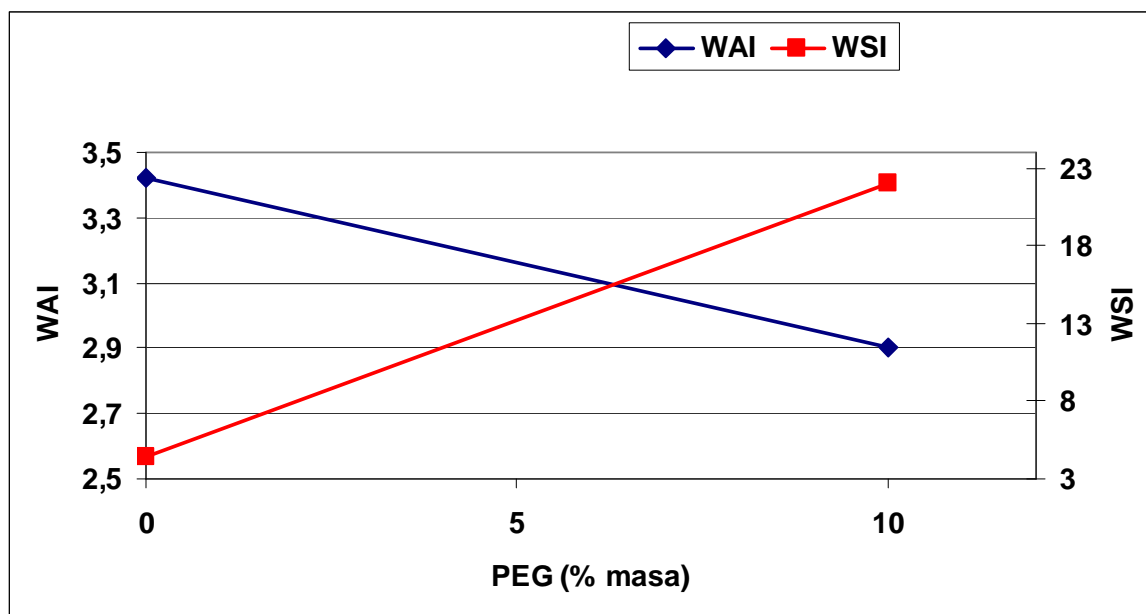


Figura 4.29. Índices WAI y WSI de las muestras TPS5 y TPS23.

Al compararse los valores de los índices de ambas muestras, se comprueba un incremento del valor del índice WSI y una reducción del valor del índice WAI. Estos valores muestran una reducción en la calidad en el almidón procesado cuando se aumenta el contenido de PEG, reduciéndose sus propiedades termoplásticas cuando se procesa junto a este plastificante.

La muestra TPS23 presenta un menor índice WAI lo que implica una menor gelatinización del almidón. Esta peor gelatinización del almidón indica una reducida compatibilidad entre el almidón y el PEG en comparación con la compatibilidad entre la glicerina y el almidón.

#### 4.3.8 Influencia de la adición de sorbita sobre los índices WAI y WSI.

En la Figura 4.30 se observa la influencia de la sorbita sobre los índices WAI y WSI en muestras que poseen la misma proporción en peso de almidón y han sido procesadas a la misma temperatura. En la Tabla 4.33 se presentan los valores de sus índices de WAI y WSI.

Tabla 4.33. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS36 y TPS24.

TPS	WAI	WSI	T	% agua	% glicerina	% sorbita	% almidón
36	3,96	11,31	100 °C	10	5	0	80
24	2,88	17,76	100 °C	10	10	10	70

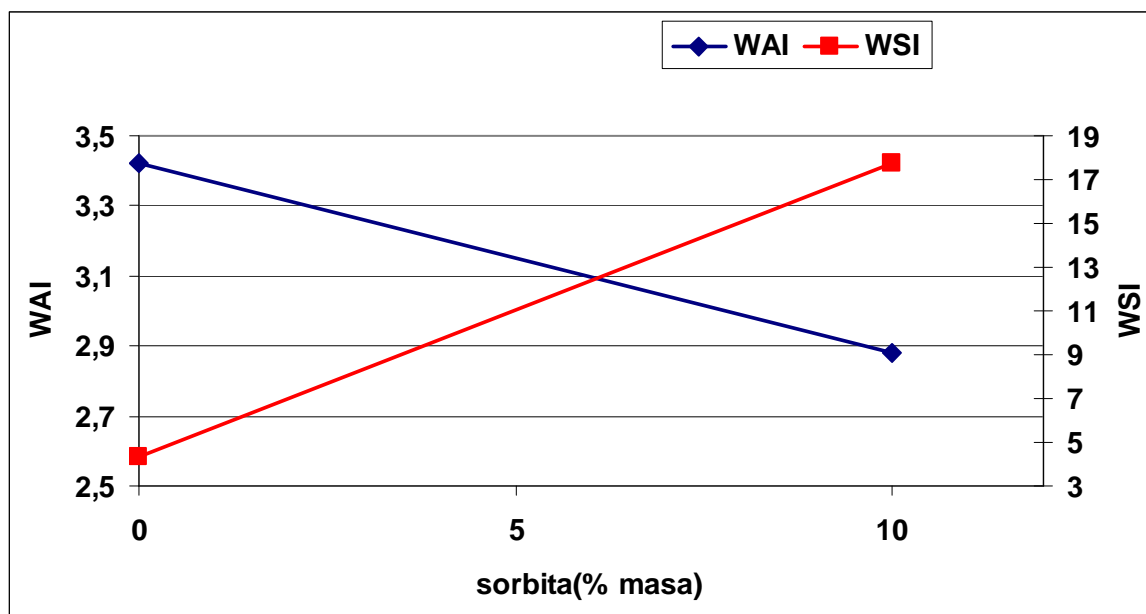


Figura 4.30. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS5 y TPS24.

Las conclusiones alcanzadas para la utilización de la sorbita como plastificante del almidón son las mismas que cuando se utiliza PEG como constituyente en el procesado. Las propiedades del almidón termoplástico se devalúan con su adición como indica el gráfico anterior. La adición de sorbita lleva asociada un aumento en el valor del índice WSI y una reducción del valor del índice WAI, indicando mayor degradación y menor gelatinización, respectivamente.

#### 4.3.9 Influencia de la adición de ácido esteárico y aceite de cacahuete sobre los índices WAI y WSI.

A continuación se procederá a hacer un estudio de la influencia del ácido esteárico y el aceite de cacahuete sobre los índices WAI y WSI. Estos lubricantes se añadieron para evitar la adherencia de las mezclas y proceder a su recogida de una manera más cómoda.

En la siguiente Tabla 4.34 se observan las proporciones de los constituyentes de las muestras TPS2 y TPS21, ambas procesadas a una temperatura de 100°C. En la Figura 4.31 se aprecian los valores de los índices WAI y WSI de forma gráfica.

Tabla 4.34. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS2 y TPS21.

TPS	WAI	WSI	% agua	% glicerina	% almidón	% A. E.	% A. C.
2	3,25	5,19	10	20	70	0	0
21	3,03	7,71	10	20	68	1	1

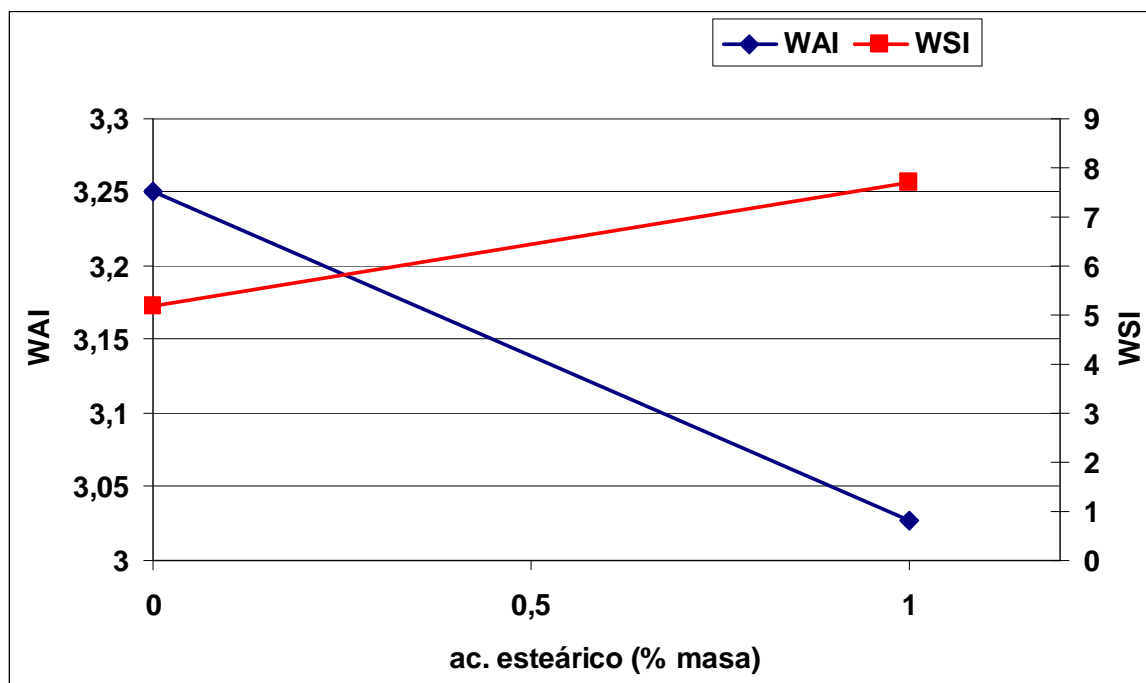


Figura 4.31. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS2 y TPS21.

Como se observa en la figura anterior, el índice WAI disminuye y el índice WSI aumenta cuando se añaden lubricantes a la mezcla. Estos constituyentes consiguen que la muestra se pueda recoger fácilmente de la mezcladora pero se pierden propiedades termoplásticas en base a lo especificado en la Expresión 4.1. Un mayor valor del índice WSI y una reducción del índice WAI como consecuencia de la incorporación de los lubricantes indica una degradación de las propiedades del termoplástico.

Las muestras que se exponen a continuación, TPS22 y TPS19 fueron procesadas a una temperatura de 100°C y sus composiciones con los valores de los índices WAI y WSI se presentan en la Tabla 4.35 y en la Figura 4.32.

Tabla 4.35. Índices WAI y WSI de las muestras TPS22 y TPS19.

TPS	WAI	WSI	% agua	% glicerina	% almidón
22	3,59	25,19	10	10	70
19	2,03	17,07	10	10	68

TPS	% PVA	% A. E.	% A. C.
22	10	0	0
19	10	1	1

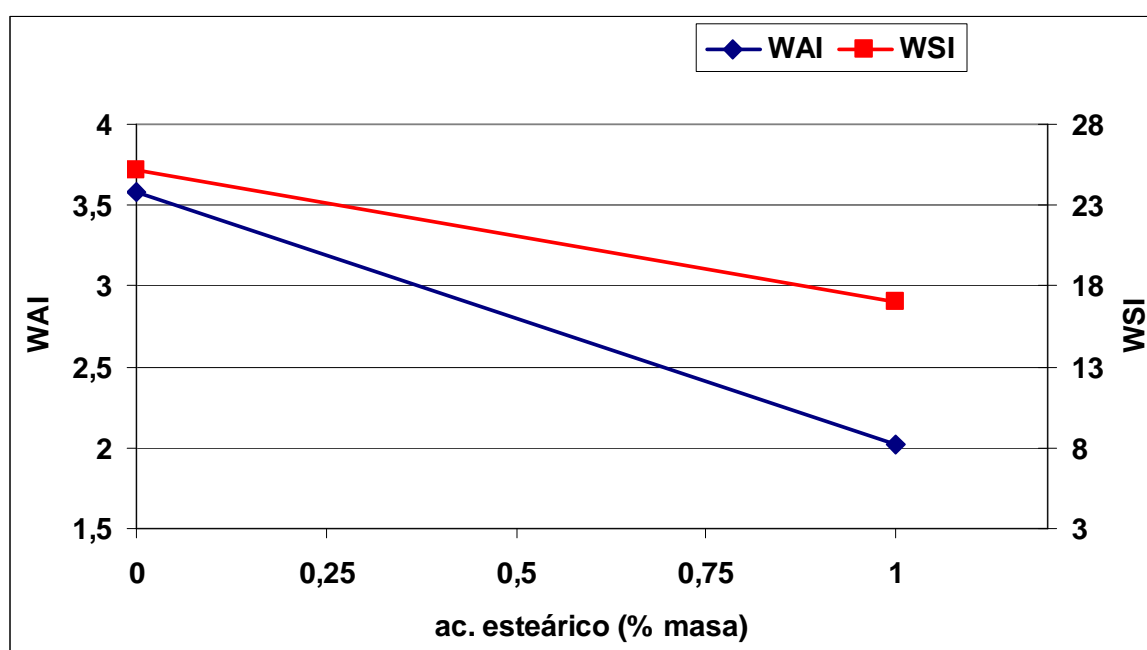


Figura 4.32. Índices WAI y WSI de las muestras TPS22 y TPS19.

Si se observa la figura anterior se observa un decrecimiento de ambos valores de WAI y WSI cuando se incorporan lubricantes. El descenso del índice de WAI es consecuencia de una menor fusión entre PVA y almidón. Con la incorporación del aceite y el ácido se reduce el índice WSI reduciendo así la degradación del termoplástico. Como se mencionó con anterioridad el PVA no es compatible con el almidón, agua y glicerol en estas condiciones de procesado, por lo que un descenso del WSI al añadir los lubricantes puede carecer de relevancia.

En la siguiente Tabla 4.36 se observan las proporciones de los constituyentes de las muestras TPS23 y TPS20, ambas procesadas a una temperatura de 100°C.

En la Figura 4.33 se aprecian los valores de los índices WAI y WSI de forma gráfica.

Tabla 4.36. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS23 y TPS20.

TPS	WAI	WSI	% agua	% glicerina	% almidón
23	2,90	22,04	10	10	70
20	1,92	22,04	10	10	68

TPS	%PEG	% A. E.	% A. C.
23	10	0	0
20	10	1	1

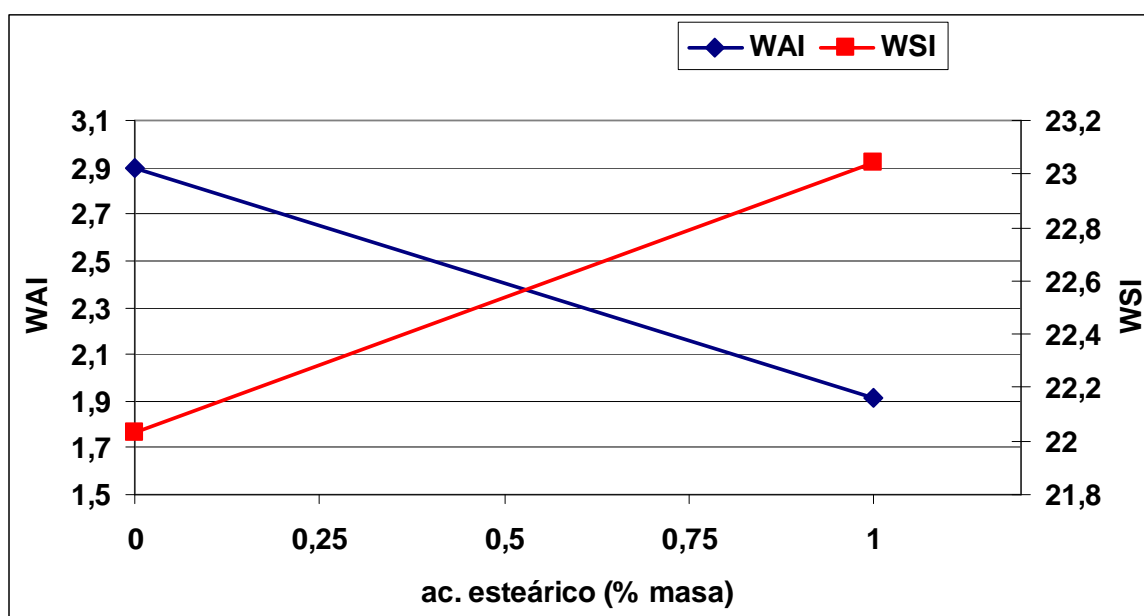


Figura 4.33. Índices de WAI y WSI de las muestras TPS23 y TPS20.

En este caso y al observar la figura donde se reflejan los valores de los índices WAI y WSI se aprecia que disminuye el índice WAI y aumenta el índice WSI. Cuando se añaden estos lubricantes se consigue que la muestra se pueda recoger con mayor facilidad de la mezcladora, pero se devalúan propiedades termoplásticas. Un mayor valor del índice WSI y una reducción del WAI cuando se incorporan los lubricantes indican una degradación en las propiedades del termoplástico.

Estudiando los resultados anteriores, se aprecia que estos lubricantes son muy agresivos para el almidón. Es innegable que se consigue evitar la adherencia

entre la mezcladora y el termoplástico con el uso de estos constituyentes, pero como consecuencia se logran productos finales con propiedades mecánicas y morfológicas que indican un nivel muy bajo de plasticidad. Este resultado también fue recogido por G. Avilés<sup>65</sup> en un estudio realizado sobre la obtención de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca, realizado con anterioridad a este proyecto.

Los productos finales procesados con lubricantes tienen mayor dureza y dan la sensación al ser observados (como se puede apreciar en las fotografías) de no haberse producido la plastificación entre el almidón y resto de constituyentes añadidos, como refleja su opacidad. También se debe destacar la baja flexibilidad y menor solubilidad en agua. En la Figura 4.34 (Izq.) se observa la muestra TPS2 procesada sin lubricantes y en la Figura 4.34 (Dcha.) se refleja como el aceite de cacahuete y el ácido esteárico modifican la morfología de la muestra TPS20 con sólo añadir un 1% de cada lubricante. Ambas muestras poseen misma composición en peso de glicerina, agua y almidón; a excepción del 2% de lubricantes que se añadieron en la muestra TPS20.

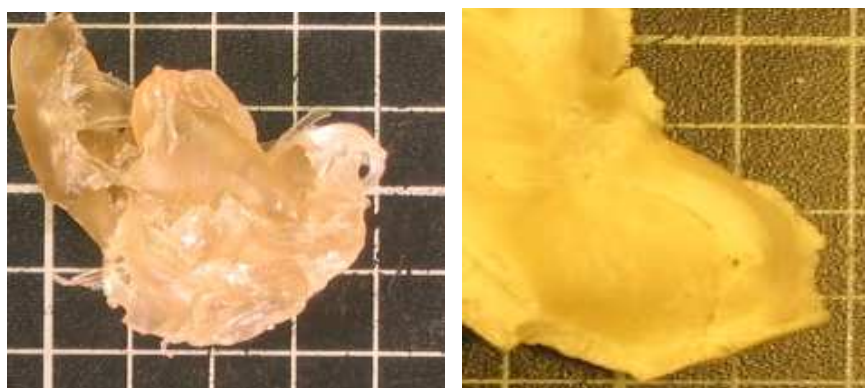


Figura 4.34. Izq.) Fotografía de la muestra TPS2. Dcha.) Fotografía de la muestra TPS20.

#### 4.4 Estudio de la evolución del par de torsión durante la etapa de mezcla.

El par de torsión o torque ofrece información sobre la resistencia de la mezcla al ser cizallada dentro de la cámara durante el proceso de mezclado. Este valor es medido por un sensor acoplado a los rotores del equipo y se representa en las gráficas de torque respecto al tiempo de mezclado. El par de torsión es un parámetro proporcional a la viscosidad de la mezcla de modo que aumenta a medida que el material se vuelve más viscoso.

Mediante la determinación de este parámetro no es posible obtener el valor real de la viscosidad pero si es posible realizar comparaciones entre diferentes mezclas. Estas curvas pueden ser empleadas para evaluar la homogeneidad de la mezcla de modo que si el valor del par de torsión se mantiene más o menos constante con el tiempo entonces se puede considerar que la muestra fabricada presenta una homogeneidad elevada<sup>66</sup>.

En la Figura 4.35 (Dcha.) está representada la curva de torque frente al tiempo de mezclado para la muestra TPS7. Se ha seleccionado esta muestra por presentar claros síntomas de homogeneidad en su curva de par de torsión respecto al tiempo y no observarse gránulo alguno de almidón sin mezclar como se aprecia en la fotografía mostrada en la Figura 4.35 (Izq.). Se puede observar como el torque se ha estabilizado porque la curva se mantiene constante aproximadamente en 1,5 Nm a partir de los 10 minutos de mezclado.

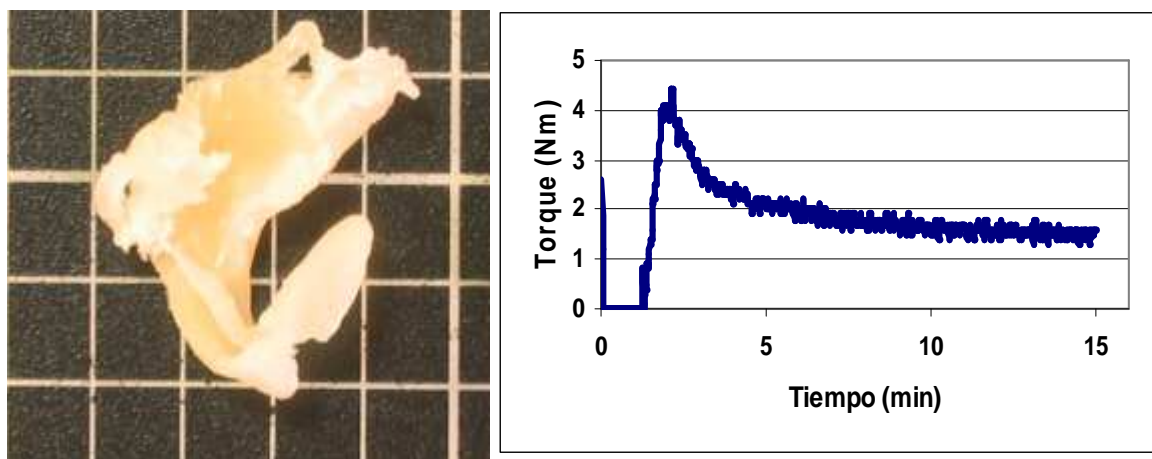


Figura 4.35. Izq.) Fotografía de TPS7. Dcha) Gráfica Torque vs. Tiempo del TPS7.

Las formas de las curvas son típicas de un polímero termoplástico al fundirse. El primer pico importante que se observa en la gráfica ( $t = 2,5$  min) indica que los componentes de la mezcla adicionados todavía no se han fundido y mezclado adecuadamente. A medida que transcurre el tiempo de mezcla, los distintos constituyentes de la muestra comienzan a interactuar por la acción conjunta de la temperatura y el cizallamiento lo que provoca la formación del TPS<sup>67</sup>. Esta transformación provoca una disminución de la viscosidad a medida que tiene lugar hasta que se alcanza el equilibrio (valor constante del par de torsión) lo que indica que el material fabricado es homogéneo.



#### 4.4.1. Influencia de la temperatura.

Un ejemplo de la información suministrada por estas gráficas es la determinación de la influencia de la temperatura de procesamiento sobre las diferentes muestras. A lo largo de los 36 experimentos se ha podido comprobar que a partir de temperaturas iguales o superiores a  $120^{\circ}\text{C}$  se produce una degradación del almidón de patata. Esta degradación provoca un aumento constante del torque a medida que transcurre el tiempo de mezclado. Esta consecuencia se aprecia con claridad en las gráficas del par de torsión en las que la temperatura se sitúa en el rango citado con anterioridad. La Figura 4.36 (Dcha.) muestra la evolución del par de torsión del TPS11, procesada a una temperatura de  $120^{\circ}\text{C}$ . En la curva del par de torsión se observa un continuo aumento del valor del torque respecto al tiempo. Cuando se realizó el procesamiento de esta mezcla, se detuvo la mezcladora antes de completar los 15 minutos de mezclado, concretamente a los 10 minutos. Esta interrupción fue realizada por la aparición de los primeros síntomas de degradación reflejados en el incremento continuo del torque, como se refleja en la gráfica. En la fotografía de la Figura 4.36 (Izq.) se empieza a ver como el material procesado comienza a perder su aspecto plástico y se transforma en un sólido de color blanquecino mostrando los primeros síntomas de degradación.

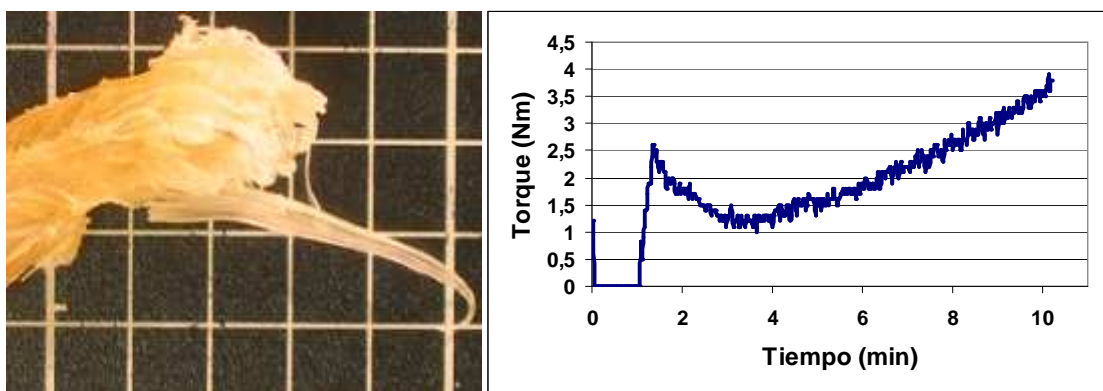


Figura 4.36. Izq.) Fotografía de TPS11. Dcha) Gráfica Torque vs. Tiempo del TPS11.

A medida que transcurrieron los distintos experimentos se optó por detener antes de completar los 15 minutos de mezclado aquellos que mostraban un aumento constante del par de torsión para evitar la completa degradación del material. Un ejemplo de este hecho ocurrió durante la fabricación de la muestra TPS3 cuya fotografía y gráfica del torque se muestra a continuación en la Figura 4.37. La utilización de una temperatura de procesamiento de  $150^{\circ}\text{C}$  parece ser excesiva para la preparación de un TPS a partir de este tipo de almidón y provoca un aumento del par de torsión constante como consecuencia de la degradación del material.

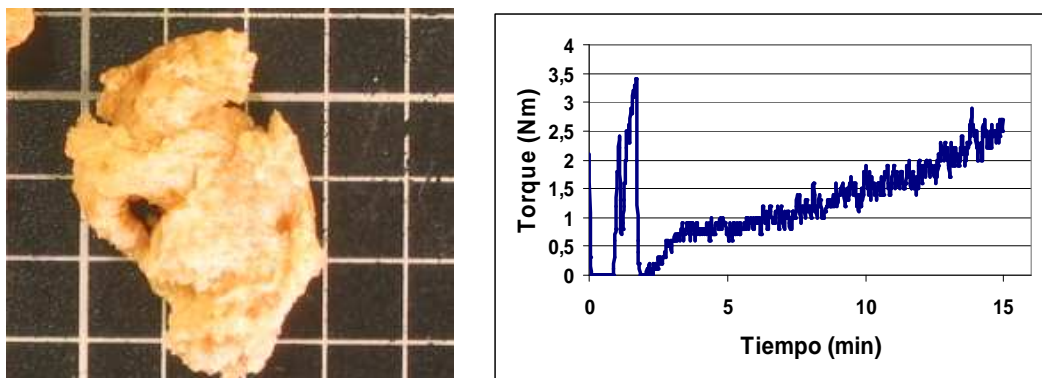


Figura 4.37. Izq.) Fotografía de TPS3. Dcha) Gráfica Torque vs. Tiempo del TPS3

#### 4.4.2. Influencia de los plastificantes.

A continuación se van a exponer una serie de conclusiones referentes a la influencia de los diferentes plastificantes utilizados en los experimentos a partir del estudio de la evolución del par de torsión durante el proceso de mezclado.

##### 4.4.2.1 Influencia de la glicerina.

Se ha podido comprobar que un aumento del contenido de glicerina en las muestras provoca una disminución de los valores del par de torsión. Esta disminución de la viscosidad del material con la adición de glicerol se refleja en la Figura 4.38. En esta figura se comparan los torques de las muestras TPS14, TPS15 y TPS16 cuya composición se presenta en la Tabla 4.37, elaborados todos a una temperatura de 120°C.

Tabla 4.37. Composiciones en peso de las muestras TPS14, TPS15 y TPS16.

TPS	% glicerina	%almidón
14	30	70
15	20	80
16	40	60

Con el aumento en la composición en peso de glicerina se reduce la viscosidad y se retarda la degradación, actuando este plastificante como protector contra la temperatura. Esta conclusión se refleja en los diferentes tiempos de procesado utilizados para la fabricación de las muestras presentadas en este apartado. Como se observa en la Figura 4.38 para la muestra TPS15 se utilizó un tiempo inferior a los 5 minutos mientras que la TPS16 se procesó durante 15 minutos.

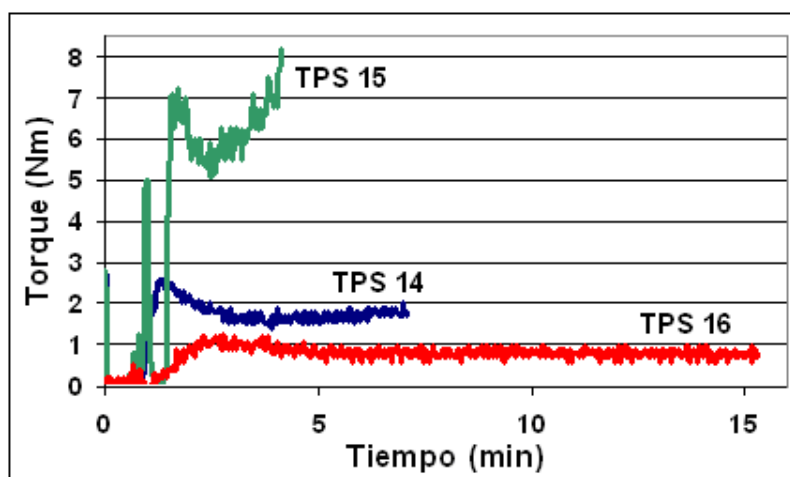


Figura 4.38 Gráfico Torque vs. Tiempo de TPS14, TPS 15 y TPS 16.

#### 4.4.2.2 Influencia del resto de plastificantes.

En este apartado se compara la muestra TPS5, procesada con glicerina (20%) y agua (10%) únicamente como plastificantes, con diferentes muestras que fueron procesadas añadiendo PVA, PEG, sorbitol y urea. Se desea comprobar de esta forma como influyen los diferentes plastificantes en el valor del par de torsión de la mezcla. Todas las muestras presentadas en la siguiente Tabla 4.38 fueron procesadas con la misma cantidad en peso de agua (10%) y almidón (70%).

Tabla 4.38. Composiciones en peso de las muestras TPS5, TPS22, TPS23, TPS24 y TPS25.

TPS	% agua	% glicerina	%PVA	%PEG	% Sorbita	%urea
5	10	20	0	0	0	0
22	10	10	10	0	0	0
23	10	10	0	10	0	0
24	10	10	0	0	10	0
25	10	10	0	0	0	10

Los parámetros de procesado para todas la muestras que se van a comparar son idénticos y se muestran en la Tabla 4.39.

Tabla 4.39. Condiciones de procesado de las muestras TPS5, TPS22, TPS23, TPS24 y TPS25.

TEMPERATURA	100°C
VELOCIDAD GIRO ROTORES	100 rpm
TIEMPO DE MEZCLA	15 min

En primer lugar, se pretende estudiar la influencia del PVA sobre el valor del par de torsión de la mezcla. Para hacerlo de forma gráfica se puede observar en la Figura 4.39 los valores del torque para la mezcla TPS5 y TPS22.

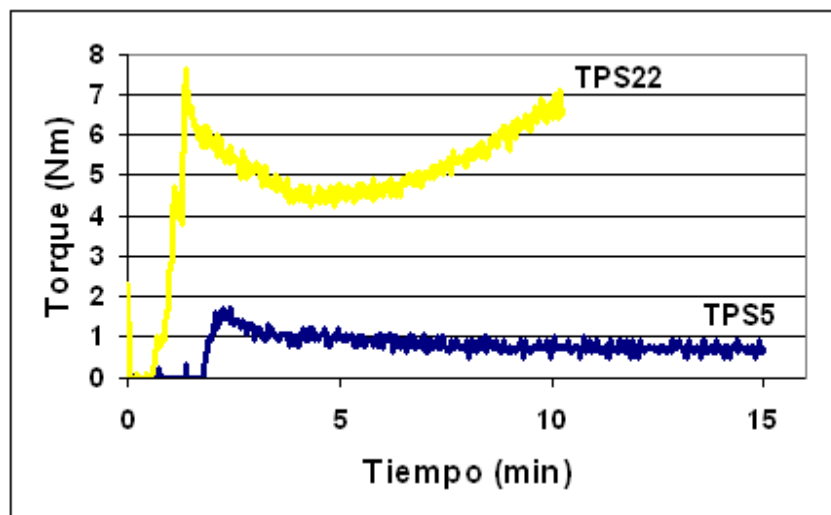


Figura 4.39 Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS5 y TPS22.

Al ser comparadas estas dos muestras se observa como la mezcla TPS22 tuvo que ser detenida a los 10 minutos por un aumento continuado del torque, el cual no consiguió estabilizarse a lo largo del experimento. Este hecho refleja un aumento en la degradación del almidón y coincide con lo observado en el Apartado 4.3.10, en el cual se apreciaba un aumento del valor de WSI por la incorporación de PVA como plastificante. También cabe mencionar el gran aumento del valor del par de torsión en comparación con la muestra TPS5, lo que refleja una mayor viscosidad de la mezcla TPS22. Esto demuestra una clara incompatibilidad entre el almidón utilizado en este proyecto y el PVA. En ninguno de las muestras procesadas donde se añadió este plastificante hay indicios de interacción entre este constituyente y el almidón.

La Figura 4.40, presenta los valores del par de torsión de las mezclas TPS23 y TPS5, comparando la influencia del PEG sobre la viscosidad de los TPS. La gráfica muestra un valor mayor de torque para la muestra procesada con PEG, pero llama la atención el tiempo que tardan en estabilizarse ambas muestras por ser muy próximos, aproximadamente 8 minutos. Se observa que el par de torsión de la mezcla fabricada con PEG llega a estabilizarse transcurrido un cierto tiempo de mezclado no comportándose del mismo modo que el PVA. Debido a esto, cabe suponer que este constituyente si que actúa como plastificante del almidón interactuando con él.

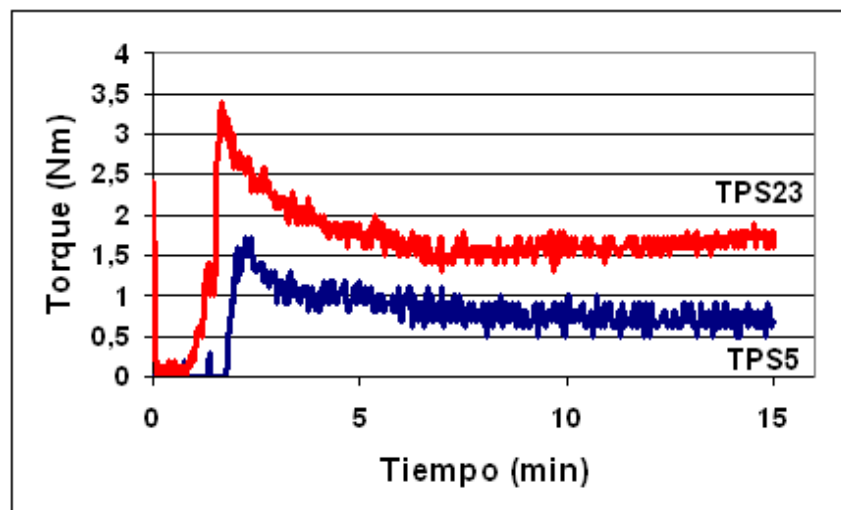


Figura 4.40 Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS5 y TPS23.

A continuación, se procede a estudiar la influencia de la adición de sorbita en el par de torsión de la mezcla proporcionado por la mezcladora durante el proceso de mezclado. Para ello se compara en la Figura 4.41 las muestras TPS5 y TPS24.

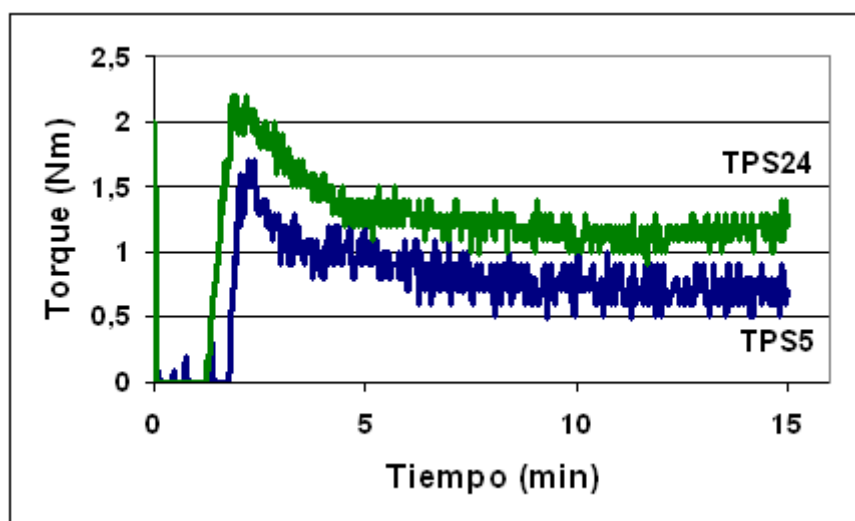


Figura 4.41 Gráfica Torque vs. Tiempo de TPS5 y TPS23.

Los resultados son muy similares a los analizados anteriormente en el estudio de la influencia del PEG. La sorbita parece actuar como plastificante del almidón de un modo muy parecido a como lo hace el glicerol. Este constituyente presenta una mejor compatibilidad con el almidón que el PVA. Ambas muestras se estabilizaron a los 8 minutos pero con diferentes valores de par de torsión como muestra la anterior figura.

La mayoría de los termoplásticos que se han intentado fabricar con urea, presentan un valor del torque final, una vez alcanzado el estado estacionario, muy bajo, cercano a los 0 Nm. Un ejemplo de este resultado se puede observar en la Figura 4.42, obtenida de la representación del toque frente al tiempo de mezclado para la muestra TPS25. Esta muestra contiene un 10% en peso de urea en su composición.

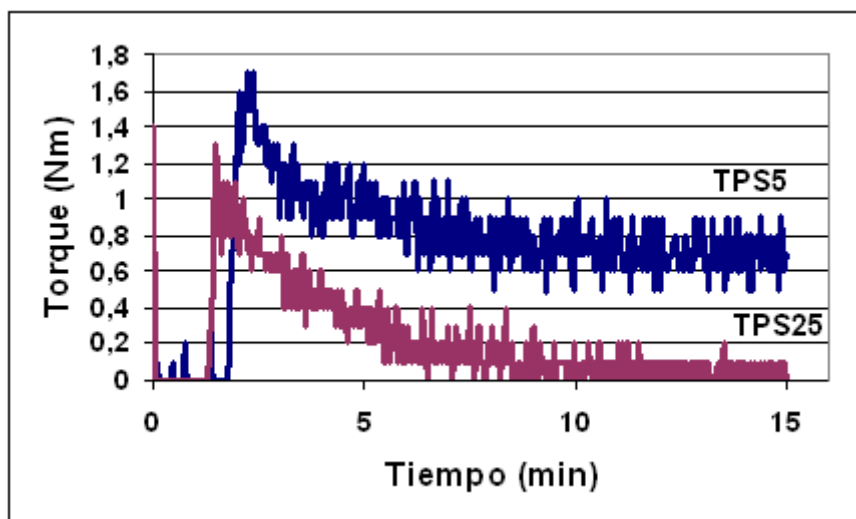


Figura 4.42 Gráfico Torque vs. Tiempo de TPS5 y TPS25.

Este hecho refleja que las muestras preparadas utilizando este plastificante presentan una menor viscosidad en comparación con el resto. Como se puede observar la mezcla es bastante homogénea ya que el par de torsión se estabiliza en 0,1 Nm y a partir de los 10 minutos de mezclado permanece constante.

A continuación se hace un breve resumen en la Figura 4.43 donde se muestran los valores del par de torsión de las diferentes muestras estudiadas anteriormente respecto al tiempo. Se observa como la muestra TPS22, donde se usó PVA como plastificante, presenta una viscosidad mucho más elevada que el resto.

En un estudio realizado por Fritton<sup>68</sup>, se describe una correlación entre los valores de la viscosidad y el índice WSI. En este trabajo de investigación se vincula el aumento de la viscosidad de las mezclas con el aumento del valor del índice WSI, asociado a una mayor degradación del polímero termoplástico procesado. En la siguiente Tabla 4.40 se muestran los índices WSI para las muestras estudiadas en la anterior figura. Como se puede observar, la conclusión de Fritton se cumple para todos los casos estudiados con excepción de la muestra preparada con urea, la cual presenta un mayor índice WSI a pesar de su baja viscosidad.

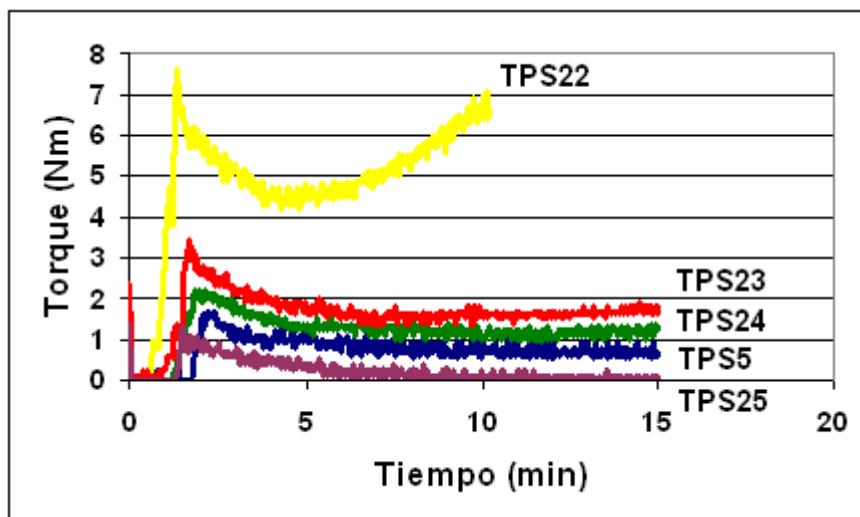


Figura 4.43 Gráfico Torque vs. Tiempo de TPS5, TPS22, TPS23, TPS24 y TPS25.

Tabla 4.40. Índices WSI de las muestras TPS5, TPS22, TPS23, TPS24 y TPS25.

TPS	WSI
5	4,37
22	25,19
23	22,04
24	17,76
25	6,26

#### 4.4.3 Influencia de los lubricantes.

Al añadir ácido esteárico y aceite de cacahuete en las mezclas se ha podido comprobar que se produce una reducción en la viscosidad de las mismas. A continuación se comparan en la Figura 4.44 las muestras TPS19 y la TPS21. Ambas muestras han sido fabricadas manteniendo constante el contenido de PVA, de glicerina y de agua (10% en peso). En la muestra TPS22 se reemplazó un 2% de almidón por un 1% de cada lubricante. Se puede observar a continuación gráficamente como la mezcla TPS19 reduce su viscosidad considerablemente debido a su menor valor del par de torsión en comparación con la muestra TPS22. Este resultado indica que los lubricantes utilizados actúan reduciendo la viscosidad de las mezclas fabricadas. A pesar de ello, estos constituyentes no pueden evitar la degradación del material ya que, como se ha visto anteriormente, la utilización de PVA como plastificante provoca que el material se degrade a una temperatura de procesamiento de tan sólo 100°C.

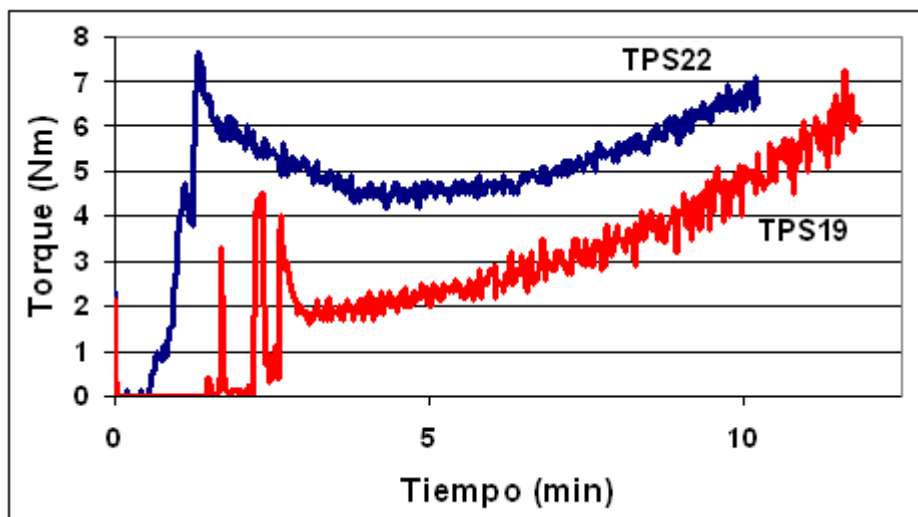


Figura 4.44 Gráfico Torque vs. Tiempo de TPS22 y TPS19.

#### 4.5 Estudio mediante análisis térmico (DSC y TGA) de las muestras fabricadas.

Las muestras elegidas para ser caracterizadas térmicamente con ayuda del equipo STA 6000 fueron las que presentaban unas mejores propiedades en base a los resultados obtenidos tras la determinación de los índices WAI y WSI y a su apariencia física. Aprovechando la utilización de los diferentes plastificantes, también se realizó un análisis termogravimétrico y de calorimetría diferencial de barrido de varias muestras para estudiar la influencia de dichos plastificantes sobre el comportamiento térmico de los TPS. Las muestras que fueron sometidas a estos análisis y los correspondientes contenidos en peso de los plastificantes se recogen en la Tabla 4.41.

Tabla 4.41. Composiciones de las mezclas que han sido sometidas a un DSC y un TGA.

TPS	% agua	% glicerina	%PVA	%PEG	% Sorbita	%urea
2	10	20	0	0	0	0
4	10	20	0	0	0	0
17*	10	10	0	10	0	0
22	10	10	10	0	0	0
24	10	10	0	0	10	0
25	10	10	0	0	0	10
35	10	15	0	0	0	15

\*La muestra TPS17, posee además un 1% en peso de aceite de cacahuete y ácido estático.



Los parámetros de procesado de las muestras que se pretenden analizar se muestran a continuación en la Tabla 4.42.

**Tabla 4.42. Parámetros de procesado de las mezclas estudiadas mediante DSC y TGA.**

<b>TPS</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Velocidad giro rotores</b>	<b>Tiempo</b>
<b>2</b>	100 °C	100 rpm	15 min
<b>4</b>	120 °C	50 rpm	6,2 min
<b>17</b>	120 °C	100 rpm	15 min
<b>22</b>	100 °C	100 rpm	15 min
<b>24</b>	100 °C	100 rpm	15 min
<b>25</b>	100 °C	100 rpm	15 min
<b>35</b>	100 °C	100 rpm	15 min

#### 4.5.1 Estudio por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la Tabla 4.43 se presentan las temperaturas de fusión de cada plastificante utilizado en este trabajo. Para la fabricación de los TPS es preferible que la temperatura de fusión de los plastificantes esté por debajo de la temperatura de degradación del almidón, porque de esta forma el almidón y el plastificante pueden mezclarse en estado fundido e interactuar de un modo adecuado.

**Tabla 4.43. Temperaturas de fusión de los plastificantes.**

<b>PLASTIFICANTE</b>	<b>TEMPERATURA DE FUSIÓN</b>
Glicerol	17-18 °C
Sorbitol	96-100 °C
Urea	132-135 °C
PVA	160-240 °C
PEG	63-65 °C

Según las diferentes temperaturas utilizadas durante el proceso experimental de mezclado de los constituyentes en la mezcladora, se ha podido concluir que a partir de 120-130°C comienza la degradación del almidón de patata Panreac. Al observar la siguiente tabla se puede apreciar que la temperatura de fusión del PVA está por encima de esta temperatura. Con el método experimental desarrollado en este proyecto, se produce una inevitable degradación del almidón antes de llegar a la temperatura de fusión de este plastificante. Como

consecuencia es posible que la fabricación del TPS utilizando este plastificante no llegue a producirse o lo haga de una manera poco satisfactoria.

Este estudio permite identificar los puntos de fusión y cristalización de los materiales fabricados. Como se explicó en el Apartado 2.4.5, para interpretar un análisis realizado mediante DSC es necesario tener claros varios conceptos. En las gráficas obtenidas los picos exotérmicos (hacia arriba) indican temperaturas de recristalización mientras que los picos endotérmicos (hacia abajo), indican las temperaturas a las que tiene lugar la fusión o evaporación de la muestra.

Los resultados que se representan en la Figura 4.45 son los análisis DSC de las muestras TPS2 y TPS4. Los picos que aparecen alrededor de los 27°C, se deben a la inercia del equipo. Al empezar los análisis a una temperatura de 20°C por debajo de la temperatura ambiente el equipo tiene problemas para controlar la temperatura una vez que comienza a calentar y el primer pico queda registrado.

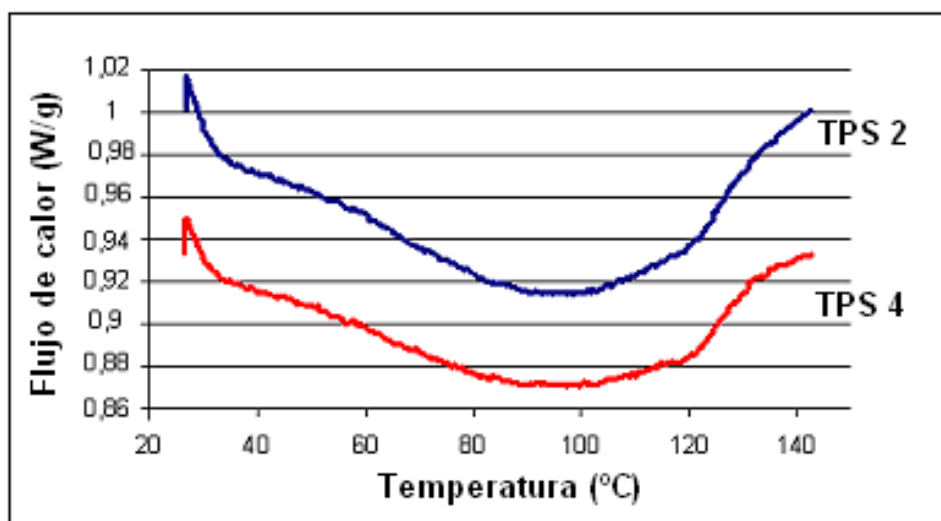


Figura 4.45 DSC de TPS2 y TPS4.

En esta figura se observa un gran pico endotérmico que transcurre desde los 40°C hasta los 140°C que es debido a la evaporación conjunta del agua y del glicerol.

La Figura 4.46 muestra los análisis DSC de muestras TPS procesadas con distintos plastificantes. La curva TPS17 (azul), que representa el material fabricado con un 10% de PEG, presenta un pico endotérmico a 60°C aproximadamente. Este pico corresponde a la fusión del PEG (63-65°C) por lo que se puede concluir que una parte o la totalidad de este constituyente no se ha mezclado de forma óptima con el almidón. Las moléculas de PEG deberían intervenir en el proceso de desestructuración del almidón impidiendo el

entrecruzamiento de las moléculas de amilosa y amilopectina. La aparición del pico que corresponde a la fusión del PEG indica que este constituyente no se ha fusionado con el almidón de forma correcta. En caso de haberse producido una reacción correcta entre almidón y PEG, no debería aparecer en el análisis mediante DSC el pico que indica el punto de fusión del PEG puro ya que este constituyente entraría a formar parte de la estructura del TPS. Como podemos observar, en este caso también se registra el gran pico endotérmico 40 y 140°C que representa la evaporación del agua y del glicerol.

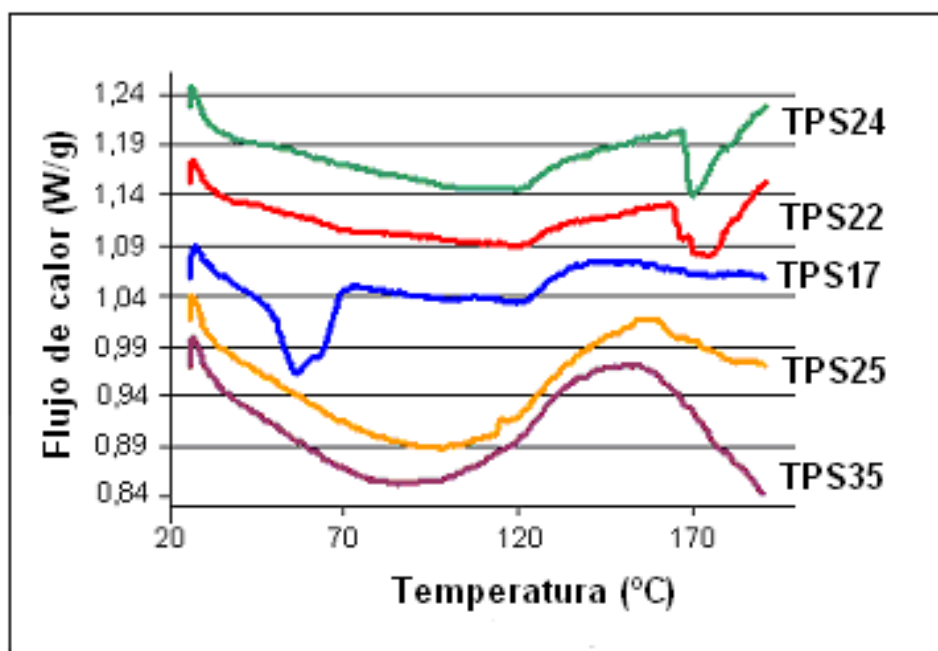


Figura 4.46 DSC de las muestras TPS24, TPS17, TPS22, TPS25 y TPS35.

En la curva obtenida para la muestra TPS22 se ha producido el mismo problema que el reflejado anteriormente para el PEG. El punto de fusión mostrado en el DSC (170°C) está en el rango del punto de fusión del constituyente PVA puro (160 – 240°C). Este resultado indica una baja compatibilidad del PVA con el almidón utilizándose éstos parámetros de procesado. Como en los casos anteriores, se observa un gran pico endotérmico entre 40 y 140°C que representa la evaporación del agua y del glicerol.

Para la muestra TPS24 realizada con sorbitol, se observa que existe un punto de fusión a 170°C. La temperatura de fusión de este plastificante (sorbitol) en estado puro se sitúa en un intervalo entre 96 y 100°C. Como consecuencia se puede decir que en este caso se retrasa el punto de fusión del plastificante lo que indica una gran interacción entre el glicerol y el almidón de patata. También se observa,

del mismo modo que en los casos anteriores, un pico endotérmico entre 40 y 140°C producido por la evaporación del agua y del glicerol.

En las curvas obtenidas mediante DSC de las muestras TPS25 y TPS35, ambas procesadas con urea, no se ha registrado el punto de fusión de estos plastificantes. La compatibilidad entre este componente y el almidón es mayor que en cualquiera de los casos anteriores, revelando una buena plastificación del almidón. Los picos que aparecen entre 40 y 140°C que representan la evaporación de la glicerina y del agua son menos pronunciados que en los anteriores casos. Este hecho demuestra una mejor compatibilidad entre la urea, la glicerina y el agua que la observada con el resto de plastificantes utilizados.

### 4.5.2 Estudio por termogravimetría (TGA).

Este análisis proporciona información sobre los procesos en los que se produce un cambio en la masa de la muestra con la temperatura como, por ejemplo, la evaporación del glicerol y del agua que existen en las muestras de TPS tras su fabricación.

En la Figura 4.47 se muestra el análisis TGA de las muestras TPS2 y TPS4. A partir de una temperatura de 40°C comienza la degradación del material puesto que se observa una pérdida de masa progresiva en ambas muestras. Este proceso implica la salida del agua y de la glicerina de la estructura del TPS con la consiguiente variación de las propiedades del material.

La muestra TPS4 ha perdido un porcentaje en peso más elevado en comparación con la muestra TPS2. Aunque esta última se realizó a 100°C y la evaporación que tiene lugar durante el proceso de mezclado es menor que a 120°C (como en la muestra TPS4), los tiempos de procesado utilizados difieren, lo cual permite explicar este comportamiento. La muestra TPS4 solamente se mantuvo dentro de la mezcladora 6,2 minutos mientras que la TPS2 se mezcló durante 15 minutos. De este modo, se piensa que la muestra TPS2 perdió más agua por evaporación durante el proceso de mezclado. Por este motivo la menor proporción de plastificantes en la muestra TPS2 se traduce en una menor pérdida de masa durante el análisis TGA.

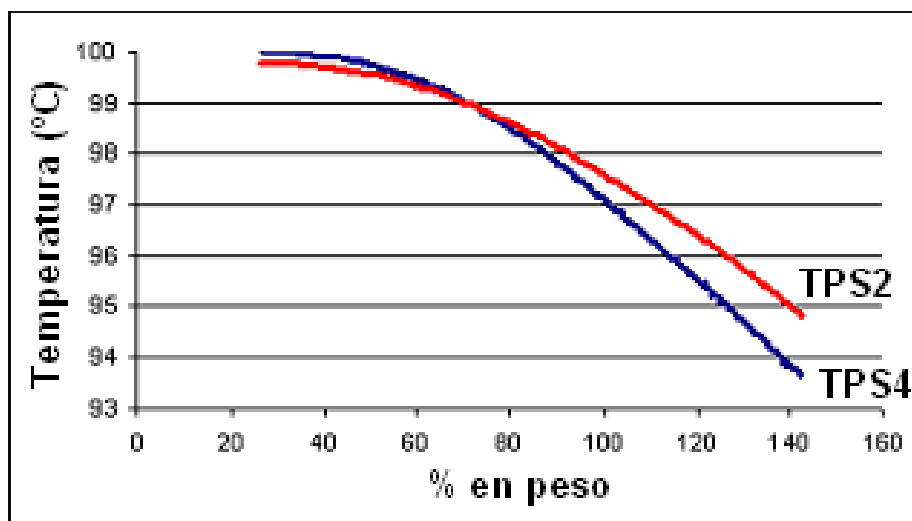


Figura 4.47 TGA de TPS2 y TPS4.

En la Figura 4.48, se presentan los análisis obtenidos mediante TGA para las muestras fabricadas con el resto de plastificantes. En estas muestras se observa que la fracción en peso que la muestra pierde durante el análisis es distinta en función del plastificante utilizado. Como podemos observar, la pérdida de peso aumenta progresivamente desde la muestra TPS22 hasta la muestra TPS25.

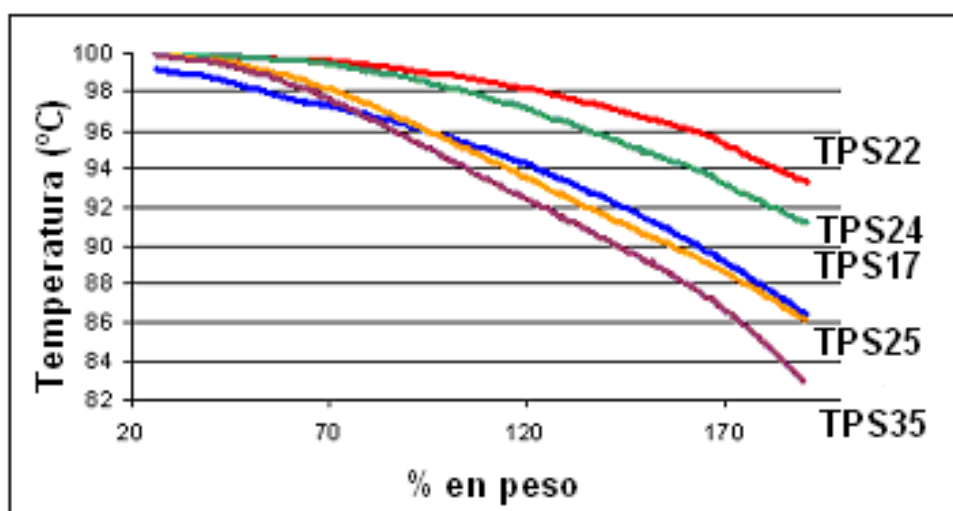


Figura 4.47 TGA de TPS17, TPS22, TPS24, TPS25 y TPS35.

La muestra TPS35 contiene una mayor cantidad de agua y glicerol que el resto en su composición inicial. Este hecho provoca una mayor pérdida de plastificantes durante el análisis TGA en comparación con el resto de materiales.

La evaporación de glicerina y agua empieza a los 100°C en la muestra TPS22. En la muestra TPS24 la degradación de estos mismos plastificantes empieza a una

temperatura de aproximadamente 80°C. Al observar el gráfico se observa que para la muestra TPS17, la degradación y por consiguiente la pérdida de agua y glicerol comienza a los 40 °C. En las muestras fabricadas con urea (TPS25 y TPS35), la evaporación del agua y la glicerina comienza a una temperatura de 70°C en ambos casos.

De este modo se aprecia que, dependiendo del plastificante utilizado, la temperatura a la cual comienza la pérdida de agua y glicerol varía notablemente. Por esta razón se piensa que algunos plastificantes tienen la capacidad de reducir la degradación del material como consecuencia de la menor salida de ambos constituyentes de su estructura molecular.

# Capítulo 5

# Conclusiones

## Capítulo 5. Conclusiones

Las principales conclusiones que se han alcanzado en el presente trabajo de investigación son las siguientes:

- Se ha desarrollado un proceso experimental para la síntesis de un polímero termoplástico biodegradable basado en almidón de patata y diversos plastificantes.
- Es posible llevar a cabo la caracterización de los materiales TPS fabricados mediante la comparación de sus índices de absorción de agua (WAI) y de solubilidad en agua (WSI) (calculados a partir del Método Anderson) determinando la influencia de los parámetros de procesado y de los plastificantes sobre la calidad del material obtenido.

Además de las conclusiones principales, ha sido posible extraer una serie de conclusiones parciales las cuales se muestran a continuación:

- Se ha optimizado la composición y los parámetros de procesado para la fabricación de la mezcla TPS35, la cual presenta las propiedades características de un material termoplástico. Los valores de los índices WAI y WSI reflejan que este material presenta una elevada calidad.
- Se ha comprobado la importancia de la utilización de algunos constituyentes como el agua, el glicerol y la urea por su acción protectora contra la degradación del almidón durante el procesado de estos materiales.
- Se ha comprobado que la utilización de agua durante la fabricación del TPS es indispensable para conseguir una correcta gelatinización y desestructuración del almidón.
- La temperatura crítica de gelatinización para el almidón de patata Panreac se estima que se encuentra en el intervalo entre 100°C y 120°C.
- El uso de lubricantes para evitar la adherencia de las muestras en la mezcladora, provoca una reducción de la calidad de los polímeros termoplásticos sintetizados.
- El par de torsión de las mezclas se ha relacionado con la temperatura y la influencia de los distintos plastificantes usados durante el proyecto. Un incremento constante del par de torsión durante el proceso de mezcla es un claro indicio de que se está produciendo la degradación de la mezcla.



- No se ha conseguido fabricar muestras de TPS con buenas propiedades utilizando como plastificantes PVA, PEG y sorbitol.
- Al aplicar una energía de cizallamiento más elevada durante el proceso de mezclado, se consiguen romper los gránulos de almidón de una manera más efectiva propiciando una mejor gelatinización del almidón y alcanzándose una mayor homogeneidad.

# Capítulo 6

## Líneas futuras de investigación

## Capítulo 6. Líneas futuras de investigación

Las vías de investigación futuras relacionadas con el trabajo experimental desarrollado en este Proyecto Fin de Carrera son:

- Realizar con las composiciones en peso y los parámetros de procesado considerados como óptimos (muestras TPS2, TPS4 y TPS35) la fabricación de almidón termoplástico de forma continua en un proceso de extrusión industrial.
- Estudio de otros plastificantes que permitan la fabricación de polímeros termoplásticos basados en almidón con propiedades óptimas para su moldeo por inyección, estudiando la influencia y ventajas de los mismos.
- Estudio de diferentes variedades de almidón que permitan la fabricación de polímeros TPS con propiedades óptimas para su moldeo por inyección, estudiando la influencia y ventajas de los mismos.
- Estudiar como se puede llevar a cabo con éxito el proceso de moldeo por inyección de los polímeros termoplásticos basados en almidón (TPS).
- Estudio de las propiedades mecánicas de los polímeros TPS inyectados y su relación con los índices WAI y WSI.
- Estudio del grado de biodegradabilidad de los termoplásticos fabricados. Sería interesante aplicar alguna de las normas internacionales citadas en este trabajo.
- Una de las aplicaciones que puede surgir a consecuencia de este Proyecto Fin de Carrera, es utilizar los polímeros TPS como componentes del sistema ligante en la tecnología de Moldeo por Inyección de Polvos (PIM).

## Apéndices

### A) Valores del índice de absorción WAI.

Muestra	WAI	Media	Desviación Típica
1.1	2,68		
1.2	2,27	<b>2,33</b>	<b>0,33</b>
1.3	2,03		
2.1	3,47		
2.2	3,11	<b>3,25</b>	<b>0,20</b>
2.3	3,16		
3.1	2,03		
3.2	2,15	<b>1,99</b>	<b>0,18</b>
3.3	1,80		
4.1	4,07		
4.2	3,35	<b>3,61</b>	<b>0,39</b>
4.3	3,42		
5.1	3,52		
5.2	3,35	<b>3,42</b>	<b>0,09</b>
5.3	3,38		
6.1	3,27		
6.2	2,84	<b>2,94</b>	<b>0,29</b>
6.3	2,72		
7.1	2,47		
7.2	3,46	<b>2,81</b>	<b>0,56</b>
7.3	2,51		
8.1	3,46		
8.2	2,92	<b>3,19</b>	<b>0,27</b>
8.3	3,18		
9.1	1,96		
9.2	1,84	<b>1,90</b>	<b>0,06</b>
9.3	1,88		
10.1	2,89		
10.2	3,76	<b>3,02</b>	<b>0,69</b>
10.3	2,40		

## APÉNDICES

11.1	3,86		
11.2	3,63	<b>3,75</b>	<b>0,11</b>
11.3	3,77		
12.1	2,57		
12.2	2,51	<b>2,51</b>	<b>0,06</b>
12.3	2,45		
13.1	2,83		
13.2	3,26	<b>3,18</b>	<b>0,32</b>
13.3	3,45		
14.1	3,23		
14.2	2,87	<b>2,94</b>	<b>0,27</b>
14.3	2,71		
15.1	3,56		
15.2	3,50	<b>3,55</b>	<b>0,05</b>
15.3	3,60		
16.1	2,86		
16.2	2,70	<b>2,75</b>	<b>0,10</b>
16.3	2,69		
17.1	2,45		
17.2	2,49	<b>2,48</b>	<b>0,02</b>
17.3	2,49		
18.1	2,39		
18.2	2,38	<b>2,90</b>	<b>0,89</b>
18.3	3,92		
19.1	1,99		
19.2	2,09	<b>2,03</b>	<b>0,06</b>
19.3	2,00		
20.1	1,99		
20.2	1,85	<b>1,92</b>	<b>0,07</b>
20.3	1,91		
21.1	2,99		
21.2	3,01	<b>3,03</b>	<b>0,05</b>
21.3	3,08		
22.1	3,41		
22.2	3,61	<b>3,59</b>	<b>0,17</b>
22.3	3,74		

## APÉNDICES

23.1	2,92		
23.2	2,87	<b>2,90</b>	<b>0,02</b>
23.3	2,91		
24.1	2,97		
24.2	2,80	<b>2,88</b>	<b>0,09</b>
24.3	2,85		
25.1	2,86		
25.2	2,97	<b>2,93</b>	<b>0,06</b>
25.3	2,97		
26.1	2,82		
26.2	2,85	<b>2,84</b>	<b>0,03</b>
26.3	2,87		
27.1	3,25		
27.2	3,27	<b>3,24</b>	<b>0,03</b>
27.3	3,21		
28.1	3,22		
28.2	3,68	<b>3,54</b>	<b>0,28</b>
28.3	3,72		
29.1	4,02		
29.2	4,16	<b>4,09</b>	<b>0,07</b>
29.3	4,08		
30.1	3,31		
30.2	4,34	<b>3,89</b>	<b>0,53</b>
30.3	4,02		
31.1	2,17		
31.2	1,91	<b>1,95</b>	<b>0,21</b>
31.3	1,76		
32.1	3,26		
32.2	3,28	<b>3,34</b>	<b>0,12</b>
32.3	3,48		
33.1	3,34		
33.2	3,13	<b>3,20</b>	<b>0,12</b>
33.3	3,12		
34.1	0,26		
34.2	0,23	<b>0,23</b>	<b>0,03</b>
34.3	0,20		

35.1	2,95		
35.2	3,41	<b>3,13</b>	<b>0,25</b>
35.3	3,03		
36.1	4,07		
36.2	3,91	<b>3,96</b>	<b>0,10</b>
36.3	3,90		

## B) Valores del índice de solubilidad WSI.

Muestra	WSI	Media	Desviación Típica
1.1	2,85		
1.2	0,78	<b>1,50</b>	<b>1,17</b>
1.3	0,86		
2.1	5,99		
2.2	5,34	<b>5,19</b>	<b>0,89</b>
2.3	4,23		
3.1	49,55		
3.2	33,90	<b>37,20</b>	<b>11,08</b>
3.3	28,14		
4.1	9,50		
4.2	10,35	<b>10,81</b>	<b>1,59</b>
4.3	12,58		
5.1	6,45		
5.2	3,48	<b>4,37</b>	<b>1,81</b>
5.3	3,17		
6.1	18,64		
6.2	16,43	<b>17,24</b>	<b>1,22</b>
6.3	16,65		
7.1	6,49		
7.2	4,03	<b>5,42</b>	<b>1,26</b>
7.3	5,74		
8.1	18,83		
8.2	12,49	<b>16,37</b>	<b>3,40</b>
8.3	17,79		
9.1	4,84		

## APÉNDICES

9.2	10,72	<b>9,76</b>	<b>4,52</b>
9.3	13,72		
10.1	4,88		
10.2	4,57	<b>4,56</b>	<b>0,32</b>
10.3	4,25		
11.1	21,02		
11.2	18,59	<b>20,27</b>	<b>1,46</b>
11.3	21,21		
12.1	43,03		
12.2	44,83	<b>42,32</b>	<b>2,93</b>
12.3	39,09		
13.1	28,71		
13.2	36,99	<b>33,61</b>	<b>4,34</b>
13.3	35,13		
14.1	14,25		
14.2	10,12	<b>10,96</b>	<b>2,96</b>
14.3	8,50		
15.1	17,90		
15.2	13,23	<b>15,67</b>	<b>2,34</b>
15.3	15,89		
16.1	16,58		
16.2	8,90	<b>11,16</b>	<b>4,71</b>
16.3	8,01		
17.1	16,34		
17.2	16,26	<b>16,20</b>	<b>0,17</b>
17.3	16,01		
18.1	28,06		
18.2	32,49	<b>28,16</b>	<b>4,28</b>
18.3	23,93		
19.1	12,49		
19.2	22,33	<b>17,07</b>	<b>4,95</b>
19.3	16,40		
20.1	21,60		
20.2	23,22	<b>23,04</b>	<b>1,36</b>
20.3	24,31		
21.1	7,60		



## APÉNDICES

21.2	7,95	<b>7,71</b>	<b>0,21</b>
21.3	7,58		
22.1	24,42		
22.2	25,34	<b>25,19</b>	<b>0,71</b>
22.3	25,81		
23.1	22,83		
23.2	21,35	<b>22,04</b>	<b>0,75</b>
23.3	21,92		
24.1	17,91		
24.2	17,69	<b>17,76</b>	<b>0,13</b>
24.3	17,67		
25.1	3,31		
25.2	6,83	<b>6,26</b>	<b>2,72</b>
25.3	8,65		
26.1	46,07		
26.2	46,69	<b>46,09</b>	<b>0,60</b>
26.3	45,49		
27.1	34,24		
27.2	34,73	<b>34,71</b>	<b>0,45</b>
27.3	35,14		
28.1	24,95		
28.2	25,41	<b>23,92</b>	<b>2,21</b>
28.3	21,38		
29.1	27,66		
29.2	22,15	<b>24,72</b>	<b>2,77</b>
29.3	24,36		
30.1	22,56		
30.2	23,37	<b>23,52</b>	<b>1,04</b>
30.3	24,62		
31.1	45,94		
31.2	54,63	<b>49,22</b>	<b>4,72</b>
31.3	47,08		
32.1	47,81		
32.2	41,32	<b>45,63</b>	<b>3,73</b>
32.3	47,76		
33.1	35,83		

## APÉNDICES

---

33.2	32,78	<b>33,48</b>	<b>2,09</b>
33.3	31,83		
34.1	79,36		
34.2	75,22	<b>77,78</b>	<b>2,23</b>
34.3	78,75		
35.1	7,61		
35.2	9,58	<b>9,09</b>	<b>1,30</b>
35.3	10,08		
36.1	11,41		
36.2	11,78	<b>11,31</b>	<b>0,53</b>
36.3	10,73		

## Bibliografía

- <sup>1</sup> Según fuente [www.bloomberg.com](http://www.bloomberg.com)
- <sup>2</sup> D. R. Askeland. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Paraninfo Thomson Learning. 2000.
- <sup>3</sup> W. Michaeli, P. H. Greif, H. Kaufmann y F.J. Vossebürger. Introducción a la tecnología de los plásticos. Hanser Editorial. 2000.
- <sup>4</sup> P. L. Mangononon. Ciencia de materiales. Selección y diseño. Prentice may. 2001.
- <sup>5</sup> Página web: [www.oilenergy.com](http://www.oilenergy.com), 2009-08-03.
- <sup>6</sup> S. Gormal. Compatibilisation of biodegradable starch/bionole blends. Department of chemical engineering, University of Queensland. 2002
- <sup>7</sup> O. I. Peñaranda Contraras, J. E. Perilla Perilla y N. A. Algecira Enciso. Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos. Revista ingeniería e investigación. Vol. 28, no 3, 2008.
- <sup>8</sup> O. I. Peñaranda Contraras, J. E. Perilla Perilla y N. A. Algecira Enciso. Revisión de la modificación química del almidón con ácidos orgánicos. Revista Ingeniería e Investigación Vol. 28, no. 3, 2008.
- <sup>9</sup> X. Susan Sun. Plastics derived from starch and poly.
- <sup>10</sup> G. Ruiz Avilés. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. Ingeniería y Ciencia, ISSN 1794-9165. Vol. 2, no. 4, pag. 5-28, 2006.
- <sup>11</sup> Nolan. Biodegradable plastics – Developments and Enviornmental Impacts. 2002.
- <sup>12</sup> A.L. Chaudhary, M. Miler, P.J. Torley, P.A. Sopade and P.J. Halley. Amylose content and chemical modification effects on the extrusion of thermoplastic starch from Maite. Carbohydrate Polymers. Vol. 74, pag. 907-913, 2008.
- <sup>13</sup> A.L. Chaudhary, M. Miler, P.J. Torley, P.A. Sopade and P.J. Halley. Amylose content and chemical modification effects on the extrusion of thermoplastic starch from Maite. Carbohydrate Polymers Vol. 74, pag. 907-913, 2008.

- <sup>14</sup> J. Kapusniak .Termal reations of starch with long Caín unsaturated Fatty acids-The way for the synthesis of products with new functional properties. Vol. 55, 2004.
- <sup>15</sup> R. Santayanon. Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. Carbohydrate Polymers Vol. 51, pag. 17-24, 2003.
- <sup>16</sup> D.J. Thomas and W. A. Atwell. En starches Minnesota: Egan Press. Pag 1-47, 1999.
- <sup>17</sup> G. Ruiz Avilés. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. Ingeniería y Ciencia, ISSN 1794-9165. Vol. 2, no. 4, pag. 5-28, 2006.
- <sup>18</sup> H.G. Fritz, T. Seidenstrucker, U. Boltz and M. Juza. Study on production the thermoplastics and fibers based mainly on biological materials. 1994.
- <sup>19</sup> Ma Henar Miguélez Garrido, J. A. Canteli Fernández, J. L. Cantero Guisández, G. Filippone Capllonch. Problemas resueltos de Tecnología de Fabricación. Thomson.
- <sup>20</sup> W. Michaeli, P.H. Greif, H. Kaufmann y F.J. Vossebürger. Introducción a la tecnología de los plásticos.
- <sup>21</sup> M. C. Van der Bugt, M. E. Van de Woude and L. P .B. M. Janssen. The influence of plasticizer on extruded thermoplastic starch. Journal of vinyl & additive technology. Vol. 2, no. 2, 1996.
- <sup>22</sup> G. Ruiz Avilés. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. Ingeniería y Ciencia, ISSN 1794-9165. Vol. 2, no. 4, pag. 5-28, 2006.
- <sup>23</sup> Revista “Noticiero plástico”. No. 431, 1998.
- <sup>24</sup> C. Petnamsin, N. Termvejsayanon and K. Sriroth. Effect of Particle Size on Physical Properties and Biodegradability of Cassava Starch / Polymer Blend. Kasetsart. No. 34, pag. 254-261, 2000.
- <sup>25</sup> Ernst and Young . Study of the Biodegradable Materials Market. 2003.
- <sup>26</sup> ALCIMED Study: The Current Market for Energy and Industrial Bioproducts and Foreseeable Future Developments for 2015/2030. 2007.

- <sup>27</sup> Nolan. ITU Pty Ltd. Biodegradable plastics – Developments and environmental impacts. Prepared in association with ExcelPlas. 2002.
- <sup>28</sup> Nolan. ITU Pty Ltd. Biodegradable plastics – Developments and environmental impacts. Prepared in association with ExcelPlas. 2002.
- <sup>29</sup> H. A. Pushpadass, D. B Marx and M. A. Hanna. Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films. *Stach/Stärke*. No. 60, pag. 527-538, 2008.
- <sup>30</sup> H.S. Villada, H.A. Acosta y R. J. Velasco. Introducción de almidones termoplásticos, precursores de productos biodegradables. *Información tecnológica*. Vol. 19, no. 2, pag. 3-14, 2008.
- <sup>31</sup> R. L. Shogren, C. L. Swanson and A. R. Thompson. Extrudates of cornstarch with urea and glycols: structure/mechanical property relations. *Stach/Stärke*. No. 44, pag. 335-338, 1992.
- <sup>32</sup> K. Sriroth, R. Chollakup, K. Piyachomkwan and C. G. Oates. Biodegradable plastics from cassava starch Thailand. *International symposium on sweet potato and cassava*. No. 2, 2005.
- <sup>33</sup> X. Susan Sun. *Plastics derived from starch and poly (Lactic acids)*.
- <sup>34</sup> J.J.G. Van soest. *Bioplastic, Ind. Crops and Prod.* Vol. 5, no. 1, pag. 11-22, 1996.
- <sup>35</sup> X. Susan Sun. *Plastics derived from starch and poly (Lactic acids)*.
- <sup>36</sup> H.A. Pushpadass, D.B Marx and M.A. Hanna. Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films. *Stach/Stärke* No. 60, pag. 527-538. 2008.
- <sup>37</sup> X. Ma and J. Yu. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch, *Carbohydrate. Polym.* Vol. 57, no. 2, pag. 197-203. 2004.
- <sup>38</sup> J. Milton Harris. *Poly (ethylene glycol) Chemistry: biotechnical and biomedical applications*.
- <sup>39</sup> A. Karakatsanis and M. Liakopoulou-Kyriakides. Study of PEG–substrate biphasic systems for the enzymic hydrolysis of gelatinised crude corn starch. *Journal of Food Engineering*. Vol. 46, pag. 251-255, 2000.

- <sup>40</sup> K. Sriroth, R. Chollakup, K. Piyachomkwan and C. G. Oates. Biodegradable plastics from cassava starch in Thailand.
- <sup>41</sup> L. Fama. Mechanical properties of tapioca-starch edible films containing sorbates, LWT-Food Sci. Technol. Vol. 38, pag. 631-639, 2005.
- <sup>42</sup> X. Ma, J. Yu and J. Feng. Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. Polym. Int. Vol. 53, pag. 1780-1785, 2004.
- <sup>43</sup> X. Ma and J. Yu. The effects of plasticizer containing amide groups on the properties of thermoplastic starch. Starch/Stärke. Vol. 56, pag. 545-551, 2004.
- <sup>44</sup> X. Ma and J. Yu. Formamide as a plasticizer for thermoplastic starch. J. Appl. Polym. Vol. 93, pag. 1769-1773, 2004.
- <sup>45</sup> T.M. Stein, R. V. Greene. Amino acids as plasticizers for starch-based plastics. Starch/Stärke. Vol. 49, pag. 245-249. 1997.
- <sup>46</sup> G. Nashed, P.G.R. Rutgers and P.A. Sopade; The plasticization effect of polyol and water on the gelatinization of wheat starch, Starch/Stärke. Vol. 55, no. 3-4, pag. 131-137, 2003.
- <sup>47</sup> X. Susan Sun. Plastics derived from starch and poly (Lactic acids)
- <sup>48</sup> X. Susan and. Seib. Biodegradable plastics from wheat starch and polylactic acid (PLA). 2001.
- <sup>49</sup> G. Ruiz Avilés. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. Ingeniería y Ciencia, ISSN 1794-9165. Vol. 2, no 4, pag. 5-28, 2006.
- <sup>50</sup> M. C. Van der Bugt, M. E. Van de Woude and P .B. M. Janssen. The influence of plasticizer on extruded thermoplastic starch. Journal of vinyl & additive technology. Vol. 2, no. 2, 1996.
- <sup>51</sup> Leon P.B.M. Janssen andszek Moscicki. Thermoplastic starch as packaging material. Technica agraria. Vol. 5, no. 1, pag. 19-25, 2006.
- <sup>52</sup> Y. H. Roos. Phase transities in foods. Academia Press New York.
- <sup>53</sup> M.C. Canché, S. Duarte-Aranda, G.Canché. Obtención y caracterización de almidón termoplástico usando almidones injertados.

- <sup>54</sup> A. Odriozola, I. Ochoa y M. Gutiérrez. Moldeo por inyección de cerámicas. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, Vol. 33, no. 5, pag. 267-271, 1994.
- <sup>55</sup> G.Herranz. Desarrollo de nuevas formulaciones para el procesado de aceros rápidos mediante el moldeo por inyección de metales. 2002.
- <sup>56</sup> D. S. Jackson, M. H. Gomez, R. D. Waniska, and L. W. Rooney. Effects of Single-Screw Extrusion Cooking on Starch as Measured by Aqueous High-Performance Size-Exclusion Chromatography. Cereal Chemistry. Vol. 6, pag. 529-532, 1990.
- <sup>57</sup> M. H.Gómez y J. M. Aguilera. A physicochemical model for extrusion of starch. Journal of Food Science. Vol. 49, no. 1, pag. 40-43, 1984.
- <sup>58</sup> M. C. Van der Bugt, M. E. Van de Woude and P. B. M. Janssen. The influence of plasticizer on extruded thermoplastic starch. Journal of vinyl & additive technology. Vol. 2, no. 2, 1996.
- <sup>59</sup> M. C. Van der Bugt, M. E. Van de Woude and L. P .B. M. Janssen. The influence of plasticizer on extruded thermoplastic starch. Journal of vinyl & additive technology. Vol. 2, no. 2, 1996.
- <sup>60</sup> M. H. Cómez y J. M. Aguilera A physicochemical model for extrusion of starch. Journal of Food Science. Vol. 49, no. 1, pag. 40-43, 1984.
- <sup>61</sup> C. Mercier. Effect of Extrusion-Cooking on Potato Starch Using a Twin Screw French Extruder. Die stärke. Vol. 29, no. 2, pag. 48-52, 1977.
- <sup>62</sup> J. Owusu-Ansah, F. R. Van de Voort, and S. W. Stanley. Physicochemical changes in cornstarch as a function of extrusion variables. Cereal Chemistry. Vol. 60, no. 4, 1983.
- <sup>63</sup> M. C. Van der Bugt, M. E. Van de Woude and L. P .B. M. Janssen. The influence of plasticizer on extruded thermoplastic starch. Journal of vinyl & additive technology. Vol. 2, no. 2, 1996.
- <sup>64</sup> H.A. Pushpadass, D.B Marx and M.A. Hanna. Effects of extrusion temperature and plasticizers on the physical and functional properties of starch films. Stach/Stärke. Vol. 60, pag. 527-538, 2008.
- <sup>65</sup> G. Ruiz Avilés. Obtención y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. Ingeniería y Ciencia. Vol. 2, no. 4, pag. 5-28, 2006.
- <sup>66</sup> R. M. German. Powder injection holding. Metal Powder Industries Federation. 1990.

<sup>67</sup> M. Y. Anwar, P. F. Messer, B. Ellis and H. A. Davies. Injection moulding of 316L stainless steel powder using novel binder system. Powder Metallurgy, Vol. 38, no. 2, 1995.

<sup>68</sup> M. G. Fritton. Gums and stabilisers for the food Industry. Vol. 3, pag. 213-220, 1986.